ÜBER DAS ÖFTERE VORKOMMEN ÄQUIVALENTER VERHÄLTNISSE...

B. M. Lersch

Ueber das öftere Vorkommen äquivalenter Verhältnisse unter den Bestandtheilen der Mineralwässer

von

Dr. B. M. Lersch,
Arzte in Aachen.

München.
E. A. Fleischmann's Buchhandlung (A. Rohsold).
1861.

Ueber das öftere Vorkommen

äquivalenter Verhältnisse

unter den

Bestandtheilen der Mineralwässer

von

Dr. B. M. Lersch,
Arzte in Aachen.

München 1861.
E. A. Fleischmann's Buchhandlung (A. Rohsold).

Inhalt.

Man hat bereits vor geraumer Zeit die Frage gestellt, ob die Bestandtheile aller oder einiger, gewöhnlich als unveränderlich angesehenen Quellen (Thermen, Säuerlinge, Mineralwässer überhaupt) hinsichtlich ihrer Menge, mit der sie in einem gewissen Quantum Wasser vorhanden sind, sich in solchen Verhältnissen ihrer Aequivalentwerthe gegen einander verhielten, daß man diese Verhältnisse genau oder sehr annähernd durch das Verhalten einfacher, nicht weit von einander liegender Zahlen ausdrücken könnte; wobei dann jeder Stoff nur den Werth haben sollte, den ihm seine Aequivalentzahl anwiese, so daß er um so weniger gälte, je höher seine Aequivalentzahl.

Man findet nämlich das Aequivalent-Verhältniß zweier in bestimmten Gewichten vorhandenen Stoffe, wenn man diese Gewichte durch die entsprechenden Aequivalentzahlen*) dividirt und die Aequivalent-Quotiente mit einander vergleicht. Z. B. es ist 40 das Aequivalent von Schwefelsäure, 22 das Aequ. von Kohlensäure. Sind nun 120 Schwefelsäure und 44 Kohlensäure gegeben, so verhalten sich die Aequivalentprodukte wie 3 : 2. Haben also einige Mineralwässer in einer bestimmten Menge des Flüssigen eine solche Mischung, daß das eine Salz zum andern, der eine Grundstoff zum andern in einem einfachen Verhältnisse steht, z. B. wie 1 : 2, zu 3 ꝛc., oder wie 2 : 3, zu 5, zu 7 ꝛc., oder wie 3 : 4, zu 5, zu 7 ꝛc., oder wie 4 : 5, zu 7, oder wie 5 : 6, zu 7, zu 9, zu 11 ꝛc.?

So viel ich weiß, hat zuerst Döbereiner (Schweigger's Journ. 1818, XXIII) die Entdeckung zu machen geglaubt, daß dieß

*) Oder wie auf den folgenden Seiten überall geschehen ist, mit einem Zehntel der Aequivalentzahlen, und zwar der auf Wasserstoff = 1 bezogenen.

wirklich der Fall sei. Er stützte sich dabei auf das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zur Kohlensäure in dem Wasser von **Berka** und auf die Klaproth'sche Analyse des **Karlsbader** Wassers, namentlich aber auch auf die Mischung der Gase der **Jena**'schen Brunnenwässer, welche constant so gemischt waren, daß 33—33,5 Volumen-Prozente Sauerstoff, der Rest Stickstoff war. Irre ich nicht, so hat er seine Theorie später auch auf andere Wässer anzuwenden gesucht. Kein Kundiger wird heutzutage auf die Analysen der damaligen Zeit eine derartige Hypothese stützen dürfen. Nur mit Vorsicht wird man einzelne von den damaligen Chemikern gefundene Daten in dieser Hinsicht verwerthen können, wie dies weiter unten mit der quantitativen Bestimmung geschehen soll, die Döbereiner selbst am Karlsbader Wasser vornahm.

Berzelius (in seiner Schrift über Karlsbad 1823) äußerte sich nicht ungünstig über das Vorhandensein proportionaler Verhältnisse unter **einzelnen** Bestandtheilen, er wies aber das Dasein solcher unter **allen** Bestandtheilen entschieden zurück. Er sagte: „Mehrere Chemiker haben versucht, auf das Resultat der Analyse von Mineralwassern die Lehre von den bestimmten Proportionen anzuwenden, gleichsam als wäre jedes Quellwasser als eine einzige chemische Verbindung in einem bestimmten Verhältnisse zu betrachten. Daß nicht einige der gefundenen Bestandtheile zu einander in einem bestimmten chemischen Verhältniß stehen sollten, ist kaum zu bezweifeln, weil sie, vor der Auflösung in Wasser, Bestandtheile einer bestimmten Verbindung ausgemacht haben, welche entweder vom Wasser, oder vor dem Zutritt desselben von andern Ursachen zersetzt worden ist*); mit allen Bestandtheilen ist dieses aber

*) „In dem erhaltenen Resultat der Analyse des **Karlsbader** Wassers findet man wirklich eine große Annäherung zu dem Verhältniß nach chemischen Proportionen. Berechnet man die in größerer Menge vorhandenen Bestandtheile, z. B. nach dem schwefelsauren Natron, so erhält man folgendes Resultat:

Schwefelsaures Natron	2,587 =	18 Atome
Kohlensaures Natron	1,286	12
Salzsaures Natron	1,061	9
Kohlensauren Kalk	0,305	3
Kohlensaure Magnesia	0,172	2

Die Abweichung in der berechneten von der wirklich gefundenen Menge des salzsauren Natrons ist indeß bei der Sicherheit, womit man die Menge desselben und des schwefelsauren Natrons bestimmen kann, so groß, daß sie weit über die Gränzen der nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehler hinaus fällt." B.

schwerlich der Fall. Das läßt sich eben so wenig annehmen, als daß die entfernteren Bestandtheile irgend einer Gebirgsart, z. B. des Granits, nach bestimmten chemischen Proportionen zusammengemischt seien, weil bei den verschiedenen einzelnen Mineralien, woraus die Gebirgsart besteht, dem so sei. Das Wasser löst alles auf, was es von Auflöslichem auf seinem Wege findet, und es ist nicht wahrscheinlich, daß sich nicht auf diesem Wege mechanische Mengungen finden sollten, da die Bergmasse überall daraus besteht. Man sieht außerdem leicht, welches Gewicht man auf eine solche Idee legen dürfe, bei den vielen Stoffen, welche sich in dem Wasser in so ungemein kleinen Mengen befinden, daß die Anzahl der Atome der größern Bestandtheile so groß werden würde, daß das Gewicht eines oder mehrerer Atome innerhalb der Gränzen fiele, der bei Untersuchungen dieser Art nicht zu vermeidenden Fehler."

Späterhin haben nur wenige Chemiker sich über das proportionale Verhalten der Mischungs-Bestandtheile des einen oder andern Mineralwassers geäußert, und zwar in der Art, daß etwa bemerkt wurde, der kohlensaure Kalk verhalte sich in dem Mineralwasser zur kohlensauren Magnesia fast wie im Dolomite, oder auch wohl, wie Fischer von den **Landecker** Quellen berichtete, daß von Chlor und Kalium in ihnen grade so viel von jedem vorhanden sei, wie im Chlorkalium. Bekanntlich gehen bei der Combination der Bestandtheile eines Wassers zu Salzen selten zwei derselben so gegen einander auf, daß nicht von einem derselben ein Ueberschuß bliebe; z. B. von Chlor ist, wenn es mit Natrium combinirt wird, entweder zu viel oder zu wenig vorhanden, so daß Chlor oder Natrium übrig bleibt. Das übrige Natrium — meistens ist dieses überschüssig — soll nun mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron combinirt werden; aber auch hier bleibt wieder Eines von Beiden im Ueberschuß u. s. w. Also trifft der beim Landecker Wasser angegebene Umstand selten ein.

Wolf, der mehrere Berechnungen der in größerer Menge in den heißern Quellen von **Teplitz** vorhandenen Bestandtheile anstellte, glaubte darin eine große Annäherung zum Verhältnisse chemischer Proportionen zu finden.

Auch hat Berzelius selbst von dem salzarmen Wasser zu **Porla** noch bemerkt, daß darin ungefähr gleiche Atomgewichte von Kalium und Natrium mit Chlor und mit Sauerstoff verbunden seien, daß der Sauerstoff der Kalkerde das $1\frac{1}{2}$Fache vom Sauerstoff des Eisenoxyduls,

der Sauerstoff der Kieselerde zweimal so groß wie jener der Kalkerde und der Sauerstoff des Natrons $1/_6$ von jenem der Kalkerde sei.

Nehmen wir zu den vorstehenden Beobachtungen noch eine unten anzuführende Bemerkung über die isländischen Thermen und Einiges, was Struve über künstlich dargestellte Mineralwässer sagte, so wird so ziemlich Alles wiedergegeben sein, was bisheran in Hinsicht auf stöchiometrisches Verhalten der Mischung der Mineralwasser-Bestandtheile zur Sprache gekommen ist.

Wären die Mineralwässer wässerige Lösungen gewisser in der Natur frei vorkommenden Doppelsalze oder anderer complicirten, jedoch stöchiometrisch gemischten Salze, wie sie zuweilen beobachtet worden sind, so wäre es eine nothwendige Folge, daß auch in der Lösung das stöchiometrische Verhältniß dieser Theile beibehalten wäre. Aber — außer Kochsalz — kommen wenige Salze, namentlich Doppelsalze und combinirte Salze, unter oder auf der Erde so massenhaft in leicht löslicher Form vor, daß Mineralwässer für die Dauer sich damit anschwängern können. Die meisten Stoffe, welche Mineralwässern eigen sind, mußte das Wasser, wenn es sie nicht als Gas oder Dampf aufnahm, aus dem Gestein extrahiren. So viel man aber weiß, sind die Stoffe weder in den unterirdischen Gasen und vulkanischen Dämpfen, noch in den Gesteinen — abgesehen von einigen kaum löslichen und andern hier nicht zu berücksichtigenden Stoffen — in proportionalen Mengen gemischt. Wären aber auch zwei Stoffe proportional vorhanden, so würde sie das Wasser dennoch, so darf man vermuthen, vielleicht nicht in proportionalen Verhältnissen auflösen. Wissen wir doch sogar nicht, ob dieses der Fall ist, wenn zwei nicht schwer lösliche Stoffe dem Wasser zugleich geboten werden. Im Gegentheile sehen wir bei den Mineralwässern, wie schwierig das Kali im Verhältnisse zum Natron aus den zersetzten Gesteinen aufgelöst wird. Das relative Verhalten des Kali zum Natron in den Silicat-Gesteinen und andererseits in den Mineralwässern ist so verschieden, daß ich keinen stärkeren Grund gegen die Theorie der Bildung der Mineralwässer durch Auflösung kenne.

Würde auch ein Mineralwasser an seiner primitiven Bildungsstätte mit äquivalenten Antheilen von mehreren chemischen Stoffen versehen sein, so würde es doch durch Abgabe einiger derselben in seiner äquivalenten Mischung wohl oft gestört werden. Freilich, wenn dieses Abgeben von Stoffen gegen Aufnahme anderer, die es in Mineralien antrifft, geschähe; wenn z. B. Eisen gegen eine äquivalente Menge

Kalk abgegeben würde, so würde dann Eisen mit dem noch übrigen Kalk zusammen für das gelten, was früher Eisen allein galt; wenn z. B. vorher Eisen zu Magnesia sich wie 1 : 8 verhalten hätte, so würde nachher Eisen + dem aufgenommenen Kalk sich zu Magnesia auch wieder wie 1 : 8 verhalten.

Von Seiten der Theorie der Bildung der Mineralwässer durch Auflösung erheben sich also, ich gestehe es, nicht geringe Schwierigkeiten für die Anschauung der Mineralwasser-Bestandtheile vom Standpunkte der Aequivalente. Doch muß bemerkt werden, daß diese Schwierigkeiten eigentlich nur theoretischer Natur sind, und daß sie nur für die Wahrscheinlichkeit sprechen, daß bei vielen Mineralwässern die äquivalenten Verhältnisse entweder nie vorhanden waren oder doch nachher gestört wurden; sie beweisen aber nicht die Unmöglichkeit, daß in der Wirklichkeit solche Wässer vorkommen, bei denen keine oder nur eine geringe Störung der äquivalenten Verhältnisse stattgefunden hat.

Schon Struve hatte hinsichtlich der Auflösung der Mineralstoffe durch das kohlensaure Wasser eine wohl zu beachtende Bemerkung gemacht. Als er zum fünften Male kohlensaures Wasser mit gepulvertem Klingstein in Berührung gebracht hatte, war nämlich dies Wasser gegen Erwartung noch lange nicht mit erdigen Stoffen gesättigt. Daß dies nicht der Fall war, sagt Struve, „scheint nur dadurch erklärt zu werden, daß die gelösten Stoffe nicht als einzelne, sondern als eine Gesammtverbindung als Silicate von dem Wasser aufgenommen wurden, und daß kohlensaures Wasser der Art, wie es angewendet wurde, mehr davon zu lösen nicht im Stande war. Gleichwohl kann dies Verhältniß in keiner Art als ein absolutes angesehen werden. Andere Fossilien gaben unter ähnlichen Verhältnissen andere und in der Regel kleinere Mengen von Kalk- und Magnesia-Silicat an kohlensaures Wasser ab. Die Menge der im kohlensauren Wasser gelöst werdenden Erden scheint mir daher nicht blos von der Löslichkeit des Kalks- und Magnesia-Silicats überhaupt abzuhängen, sondern auch von der Menge des mit der Kieselerde in den Fossilien verbundenen Kalkes und der Talkerde, und von der Hartnäckigkeit, mit welcher die Kieselerde die genannten Basen um so mehr zurückhält, je überwiegender ihr Mengenverhältniß zu den andern Stoffen ist. Von diesen Verhältnissen und von der Intensität und Dauer der Compression, von dem langsamern oder raschern Durchgange des kohlensauren Wassers wird die Menge der Kalk- und Magnesia-Silicate bestimmt, welche ein Wasser aufnimmt. Wollte man übrigens

diese Löslichkeit im voraus nach den gefundenen Bestandtheilen eines Fossils beurtheilen, so müßten dabei nothwendig auch andere Stoffe, die mit der Kieselerde in Verbindung treten, wie Kali, Natron, Lithion, Thonerde in Erwägung gezogen werden, und man müßte die relativen Ziehkräfte der einzelnen Stoffe zur Kieselerde an und für sich und in Verbindung kennen."

„Ist diese Ansicht in der Wirklichkeit gegründet, gehen Kalk=, Talk= und Kieselerde als eine Einheit in das Mineralwasser, so ist es glaublich, daß dies nach den Gesetzen der chemischen Proportionen geschieht. Es wurde daher versucht, das Oxygen der Kieselerde gegen das des Kalks und Talks zu berechnen."

Name des Gesteines.	Erden in 16 Unzen Wasser.	Menge des Oxygens der Kieselerde.	Menge des Oxygens der Base.	Verhältniß des Oxygens der Säure.	Verhältniß des Oxygens zu den Basen.
Gneis von Bilin.	0,093 Kieselerde. 1,246 kohlensaurer Kalk. 0,143 kohlensaurer Talk.	Gran 0,046 (Eigentlich 0,0483)	Gran 0,197 0,027 0,224	1 :	5
Thonschiefer von Eger.	0,091 Kieselerde. 0,902 kohlensaurer Kalk. 0,198 kohlensaurer Talk.	0,046 (0,0472)	0,152 0,039 0,191	1 :	4
Klingstein von Engelhaus.	0,694 Kieselerde. 1,864 kohlensaurer Kalk. 0,310 kohlensaurer Talk.	0,349 (0,36)	0,295 0,059 0,354	1 :	1
Basalt von Padhora.	0,685 Kieselerde. 2,774 kohlensaurer Kalk. 2,679 kohlensaurer Talk.	0,342 (0,356)	0,439 0,570 1,009	1 :	3

„Mehrere und im größeren Maßstabe angestellte Versuche müssen bestimmen, ob die Ansicht sich dauernd bewährt, daß die Erdarten als ein chemisches Ganzes von dem Wasser aufgenommen werden. Die bisherigen Versuche sprechen dafür. Glaublich ist es jedoch, daß ein

Waſſer, das bereits eine Verbindung der Kieſelerde mit Kalk, Talkerde u. ſ. w. aufgenommen hat, wenn nur dadurch ſeine Löſungsfähigkeit für andere Stoffe nicht erſchöpft worden iſt, und es noch freie Kohlenſäure enthält, auf ſeinem Wege zur Oberfläche der Erde auch noch andere Erdarten löſen könne, die, wie kohlenſaurer Kalk und Talk, ſich leichter als Silicate mit kohlenſaurem Waſſer verbinden.“ Dieſe von *Struve* (Die künſtlichen Mineralwäſſer 1826) vor längerer Zeit geäußerte Vermuthung, daß bei der Auflöslichkeit der Beſtandtheile eines Geſteines die innere Conſtitution ſeiner Silicate maßgebend ſei, hat ſich ſeitdem immer mehr beſtätigt.

Daß aber die *künſtliche Auflöſung* der Geſteine durch kohlenſaure Waſſer zuweilen einfache Verhältniſſe beobachtet, glaube ich auch ferner noch aus mehreren Verſuchen zu erſehen, die *Struve* ſchon in damaliger Zeit angeſtellt hat, als er ſich bemühte, mit kohlenſaurem Waſſer Geſteine zu extrahiren.

Nehmen wir z. B. die (l. c. p. 75) gegebene Auflöſung des **Porphyrs von Teplitz,** worin *Struve* fand (in 7680 Theilen):

			Aequ.-Quot.			
Salzſaures	Natron	1,43	**,24**47		Chlor + Schwefelſ.	
Schwefelſ.	Kali	1,72	,1974	**,50**13	**25**77 SO³	
„	Natron	,42	,0592			
Kohlenſ.	„	4,43	,8358	1,3371	Natron + Kali	CO² **1,5**498
„	Magn.	,682	,162	,714	Magn. + Kalk	
„	Kalk	2,76	,552			

Iſt hier Chlor mit Schwefelſ. nicht faſt gleichwerthig? Sind beide zuſammen nicht faſt ⅓ der Kohlenſäure? Natron + Kali nicht faſt das Doppelte von Magneſia und Kalk?

Sehen wir uns dann das folgende Extrakt des **Klingſteins** (mit kohlenſaurem Waſſer veranſtaltet) an, das dem **Biliner** Sauerwaſſer ſo ähnlich ausgefallen iſt! cf. l. c. p. 47.

		In 7680 Theilen:	Aequ.-Quot.:		
Salzſaures	Natron	1,953	,3358	Kali + Natron	= **5,3**579
Schwefelſ.	Kali	1,67	,1917	,8761 × 6	= **5,2**566 SO³
„	Natron	4,859	,6844		
Kohlenſ.	„	21,974	4,146		**5,3** CO²
„	Magn.	1,126	,268		
„	Kalk	4,48	,896	1,331 × 4 = **5,3**24	
Kieſelerde		,512	,167		
			(oder ,112)		

Hier verhält sich doch wohl Schwefelsäure zu Kohlensäure = 1 : 6, zu den Erden wie 2 : 3.

Kali + Natron wiegen sich mit Kohlensäure auf.

Vielleicht noch deutlicher ist dieses proportionale Verhalten einzelner Bestandtheile in den Auszügen, die Struve aus dem **Saidschützer Mergel** mit destillirtem Wasser gewann (l. c. p. 29). Ich begleite Struve's (auf 7680 Theile angegebene) Analyse mit den von mir ausgerechneten Aequivalentquotienten.

			Aequ.-quotiente
Salzsaure	Magnesia	?,	,4214
Schwefels.	Kali	,805	,0924
„	Natron	9,394	1,323
„	Magn.	16,005	2,667
„	Kalk	4,97	,994
Kohlens.	Magn.	,177	,04214
Kieselerde		,27	,0876
		oder	,0584

Wegen der eigenthümlichen Combination der Bestandtheile zu Salzen halten wir hiebei uns am besten an den uncombinirten Stoffen.

	Aequ.-Quot.
Chlor	,4214
Schwefelsäure	5,07641
Kohlensäure	,04214
Natron	1,323 + 0,0924 Kali = 1,4
Magnesia	3,1305
Kalk	,994 (fast 1)
Kieselerde	,0876

Chlor gleich dem Zehnfachen von Kohlensäure. Schwefels. : Magn. : Kalk = 5 : 3 : 1.

(Im natürlichen Saidschützer Wasser verhält sich nach Berzelius Natron zu Magnesia = 1 : 3).

Anders tritt die Congruenz der Bestandtheile hervor in dem Auszuge, den Struve dadurch herstellte, daß er **Püllnaer** Lehm mit destillirtem Wasser in Berührung ließ, und in dem ich die nebenan gesetzten Aequivalent-Quotiente erblicke.

	In 7680:	Aequ.-Quot.		
Salzsaure Kalkerde	2,985	,629		
Schwefels. Kali	,944	,1084	SO^3 7,2824	
„ Natron	17,792	2,506		
„ Magn.	13,786	3,282	Magn. 3,9505	Kali ,1082
„ Kalk	9,42	1,386	Kalk 1,386	Natron 2,506
			5,3365	2,6142
Kohlens. Magnesia	,166	,0395		
Kieselerde	,177	,0573	Salzsäure ,629	
			Schwefels. 7,2824	
			7,9114	

Kalk zu Kali + Natron etwa wie 1 : 2
„ „ Magnesia etwa wie 1 : 3
Kali + Natron : Kalk + Magn. (: Salz- u. Schwefels.) = 1 : 2 (: 3).

Bei der **natürlichen Bildung** der Mineralwässer wird besonders *Ein* Umstand sehr oft dahin wirken, daß äquivalente Verhältnisse eingehalten werden, nämlich die Eigenschaft der *Diffusion*, welche den im Wasser löslichen Stoffen zukommt. Die Leichtigkeit der Auflösung der Salze in dem Wasser, womit sie eine Zeit in Berührung sind, geht nicht mit der Größe der Auflöslichkeit parallel. Die Leichtigkeit, womit sich eine Substanz im Wasser löst, hängt vielmehr nahe zusammen mit dem Grade der Schnelligkeit, womit sie aus einer Lösung in eine zweite wässerige Flüssigkeit übertritt und sich in ihr verbreitet, d. h. diffundirt. Nicht alle Substanzen haben nämlich eine gleiche Diffusibilität. Umgibt man ein offenes Gefäß, worin ein Salz gelöst ist, rund um und über der Mündung mit salzfreiem Wasser, ohne eine Erschütterung der Flüssigkeiten zu veranlassen, so geht das Salz jenes Gefässes nach der Natur des Salzes häufig verschieden schnell in die äußere Flüssigkeit über. Kalisalze scheinen z. B. eine größere Diffuiibilität als Natronsalze zu haben. Kohlensaures Natron steht in der Diffusionsschnelligkeit gleich mit schwefelsaurem Kali, ebenso kohlensaures Kali mit schwefelsaurem. Schwefelsaure Magnesia diffundirt langsamer als schwefelsaures Natron und dieses langsamer als Chlornatrium. Sind zwei Salze von ungleicher Diffusibilität gemischt, so scheint das weniger leicht lösliche eine Verminderung im Diffusionsvermögen zu erleiden. Die Diffusion in eine Salzlösung hinüber liefert nicht immer dieselbe Zahl, wie die in destillirtes Wasser hinüber vorgehende. Die Diffusion hat sogar die Kraft, gewisse Salze zu zersetzen.

In einer 11" hohen Röhre hatten sich selbst nach 6 Monaten aus der untern mit Chlornatrium und zweifach kohlensaurem Kalk versetzten Lösung diese beiden Salze noch nicht gleichmäßig vertheilt. Nach oben zu fiel in 4 Schichten der Gehalt an Chlornatrium von 23,99 auf 21,91 und der an zweifach kohlensaurem Kalk von 0,42 auf 0,1. Dies sind Versuche, welche Graham angestellt hat. Sie sind in Bezug auf die Aufnahme der Salze seitens des Meteorwassers sehr lehrreich.

Das Meteorwasser kommt nämlich, wie zu vermuthen ist, auf seinem unterirdischen Laufe mit vielen größeren und kleineren stillstehenden salzigen Wassermassen in Berührung und nimmt aus denselben die Salze durch Diffusion auf. In den vielen Spalten und Höhlungen der Gesteine bilden sich mehr oder weniger concentrirte Lösungen von Salzen, die nicht direkt zum Abfluß gelangen, sondern die nach oben zu an eine große, wenig bewegte und weniger salzige Wassermasse angrenzen. Auch dieses weniger salzreiche intermediäre Wasser bildet noch nicht die Quelle, sondern ein darüber wegfließender Strom von Meteorwasser jüngeren Datums. Dieses Meteorwasser nimmt nun während der kürzeren oder längeren Zeit, daß es über dem ruhenden intermediären Wasser wegfließt, Salze und Gase durch Diffusion an. Die diffundirte Salzmasse kann also nun verschieden von der ursprünglich in den Spalten und Klüften gelösten sein. Das weniger diffundirende Salz bleibt im Wasser der Spalten zurück und wird darum auch wieder weniger aus dem Gestein gelöst.

Als eine Wirkung der Diffusion ist wohl die Verschiedenheit mehrerer eng zusammenhängenden Quellen in demselben Quellgebiete anzusehen. Es ist nämlich anzunehmen, daß Quellen, die nahe nebeneinander entspringen und in ihrer Temperatur und ihren Salzen überhaupt sich ähnlich sind, die sogar mit einander in mechanischem Zusammenhange stehen, ursprünglich von derselben Bildungsstätte ausgehen. Solche Quellen, die von derselben Bildungsstätte ausgehen, zeigen nun aber doch mehr oder minder große chemische Differenzen, die man theilweise dadurch erklären kann, daß man annimmt, daß von einem Reservoir in kleinerer und größerer Entfernung von der Auslaugestätte verschiedene Aeste ausgehen, und daß diese Aeste durch Diffusion mehr oder weniger Salze und Gase von dem ursprünglichen, stark mineralisirten Wasser aufnehmen.

In wie fern die Diffusibilität sich nach den Aequivalentzahlen richtet, ist zwar nicht erforscht. Hier mögen complicirte Verhältnisse stattfinden. Es

ist aber nicht unwahrscheinlich, daß die Aequivalente dabei von Einfluß sein werden. Und so könnte es auch sein, daß die Mineralisirung der Quellen nicht ganz unabhängig von den Aequivalenten der Mineralstoffe vor sich ginge.

Etwas Aehnliches wie bei der Anschwängerung der Mineralquellen mit Stoffen geht vor, wenn Regenwasser über einer salzreichen Flüssigkeit, z. B. Meerwasser gelagert ist. Brachte Graham den Inhalt einer Flasche mit Meerwasser in Berührung mit destillirtem Wasser, so diffundirten in einer gewissen Zeit von 6% Magnesia des Salzgemisches nur 4%. Man kann daraus ermessen, woher es kommt, daß die Analysen des Wassers vom todten Meere so sehr von einander abweichen. Dieses Meer sinkt im Laufe des Jahres um 10—12 Fuß und bedeckt sich in der Regenzeit mit einer Regenwasserschicht von derselben Stärke, ohne daß das untere Fluidum, dessen spez. Dichte ungefähr 1,2 ist, stark bewegt würde. Die Salze diffundiren nun von unten in die Regenwasserschicht, welche die Chloride leichter als die schwefelsauren Salze aufnimmt.

Um nun schon die Möglichkeit zu zeigen, daß bei der Diffusion gewisse Proportionen der Bestandtheile zu einander bewahrt bleiben können, gebe ich hier eine Analyse vom Wasser des todten Meeres und berechne sie, mittels Division jeder Zahl durch ihr Aequivalent, auf Aquivalentquotiente. Es zeigt sich dann, daß Kalium mit Calcium, Natrium mit Magnesium und jene beide zusammen mit diesen beiden zusammen in dem Verhältnisse wie 1 : 2 stehen.

I. Wasser vom **Todten Meere** von Marchand gegen 1849 analysirt. In 10000 Theilen Wasser waren folgende Stoffe:

		in Aequ.-Quotienten:		
Chlor	1438,9	405,9		
Brom	21,78	2,72	409,92	
Schwefelsäure	5,2	1,3		
Kalium	73,3	**18,8**	**131**,2	
Natrium	258,6	**112**,4		
Magnesium	270,99	**223**,		393
Calcium	104,3	**39**,05	**262**,05	
Kalkerde	3,6			
Thonerde	,5	,1		

Dies Verhältniß von Kalium + Natrium : Magnesium + Calcium ist nicht ganz zufällig. Es kehrt in der Analyse von **Moldenhauer** wieder.

In 10000 (1000?) waren:

Chlornatrium	23,91
„ magnium	68,122
„ calcium	14,719
„ kalium	23,91
Schwefels. Kali	,627
Brommagnium	1,838

	Aequ.-Quotiente	
Chlor	25,27	25,54
Brom	,2	
Schwefelsäure	,072	
Kalium	3,278	8,338 × 2 = 16,67
Natrium	5,06	
Magnium	14,55 *)	17,2
Calcium	2,654	

Boussingault's (1853) und Herapath's (1850) Analysen

	Aequ.-Quotiente			Aequ.-Quotiente	
Kalium	21,62	132,7	Kalium	16,32	223,5
Natrium	111,1		Natrium	207,2	
Magnesium	229,7	294,5	Magnesium	167,5	212
Calcium	64,8		Calcium	44,27	

zeigen freilich, daß dieses Verhältniß beiderseits abweichen kann. Diese Abweichung ist aber bei Boussingault noch nicht groß.

Die Unthunlichkeit, einfache chemische Proportionen unter den Salzen oder Salztheilen (Chlor, Jod ꝛc.) ergründen zu wollen, ist bei vielen Mineralwässern, deren Gehalt der Hauptmasse nach fast nur aus Einem Stoffe (Kohlensäure, Kochsalz, kohlens. Natron u. s. w.) besteht, offenbar, da der Eine Stoff die andern einzeln oder zusammen oft um das Hundert- oder Tausendfache den Aequivalentquotienten nach übertrifft; so ist z. B. sehr oft das Verhältniß von Chlor zu Brom, Schwefel, Arsen ꝛc. Aber wo mehrere Stoffe in erheblicher Menge vorhanden sind, dürfte man die unwesentlicheren Stoffe als Supplemente der wesentlichen betrachten.

Wie bei den Krystallen der eine Stoff nicht selten durch eine äquivalente Menge eines andern ersetzt wird, so hat vielleicht auch manches Mineralwasser Stoffe in sich, die sich gegenseitig zu einem gewissen

*) Nach altem Atomgewichte etwas weniger.

Werthe vervollständigen, daß man z. B., wie dies schon bei den obigen Vergleichen geschah, Kalium mit Natrium, Calcium mit Magnesium zusammenrechnen darf, und das einfache Verhältniß zwischen je zwei oder mehreren Körpern zu suchen hat. Dabei wird man natürlich nur Körper von chemischer Analogie zusammen verwerthen dürfen, z. B. Chlor mit Jod, Brom, Schwefel, kohlensaure Alkalien für sich, Erdsalze für sich, starke Säuren für sich u. s. w. Ich habe derartige Combinationen in den später folgenden Berechnungen häufig vorgenommen, ohne damit gerade behaupten zu wollen, daß nicht die eine oder andere Combination als berechtigt bestritten werden könnte.

Einige Mineralwässer entstehen gewiß dadurch, daß mit Mineral-Säuren angesäuertes Wasser sich mit den Alkalien zu neutralisiren sucht.

II. Ein solches bietet z. B. das saure Wasser eines **vulkanischen Sees** auf **Neu-Seeland**, analysirt von Liebig 1851.

In 10000:		Aequ.-Quotiente		Sauerstoff-Atome	
Chlor	1196,02	**337**,3	Salzsäure	337,3	
Schwefels.	131,45	**32**,86	Schwefelsäure	98,58	114,55 × 3 =
Phosphors.	22,68	3,194	**3,3** × 7 = **23**,1	15,97	**343**,65
Kiesels.	,52	,17 od. ,11		,34	
Kali	11,34	2,41	7,61 × 3 = **22**,83	22,83	
Natron	16,11	5,2			
Magnesia	9,08	4,52	= **22**,72	22,72	108,1
Kalk	51,03	18,2			
Thonerde	19,93	3,89	= 20,855	11,67	
Eisenoxyd	135,72	16,96		50,88	

Ohne darauf einzugehen, daß der Werth des Chlors zu dem der Schwefelsäure sich fast wie 10 : 1 verhält und daß — was zufälliger sein kann — der des Chlors das Hundertfache von dem der Phosphor-Säure und der Kieselerde ist, daß auch noch der Sauerstoff-Gehalt der Schwefelsäure fast genau das Sechsfache des Sauerstoffs von Phosphorsäure + Kieselsäure ist und daß Chlor zu Magnesia + Kalk sich fast wie 30 : 2 verhalten, muß es doch auffallen, daß die Werthe der so sehr analogen Körper Kali und Natron sich zu den Erden Magnesia + Kalk fast genau wie 1 : 3 verhalten. Auch der Werth der Thonerde + dem Eisenoxyd ist fast gleich dem der Erden. Geschah die Sättigung — die noch nicht vollendet ist — unter Berücksichtigung der Aequivalente? Oder waren die Stoffe, die sich dem sauren Wasser darboten, schon nach den Aequivalenten gemischt?

Wenn ein schwach saures Wasser über Carbonate gegossen wird, so treibt es eine Menge Kohlensäure aus, die dem Aequivalent seiner Säure entspricht. Es ist nun der Fall denkbar, daß diese entwickelte Kohlensäure dem Wasser einverleibt bleibt. In dieser Weise kann man sich erklären (ohne diese Erklärung als ausgemacht richtig anzunehmen), daß im Wasser von Schlangenbad die Menge der CO^2 fast genau der Menge derjenigen Säuren entspricht, die (was die Kieselsäure betrifft, wenigstens unter gewissen Verhältnissen) die Kohlensäure auszutreiben fähig sind.

III Die Therme **Schlangenbads** wurde von Fresenius untersucht. Er fand in 10000 was Atomgewichtszehntelquotienten entspricht:

Chlor	1,4705	,4148	0,5348
Schwefels.	,05449	,0136	
Phosphors.	,00331	,00047	
Kieselsäure	,32623	,1059*)	
Kohlensäure	1,08884	,4949	0,4949
Kali	,10111	,0215	0,5285
Natron	1,32346	,4269	
Magnesia	,0296	,0148	
Kalk	,18293	,0653	

Uebersieht man die Zahlen, welche die Analysen einer Reihe von Quellen derselben Art, wie sie an einem Orte als Säuerlinge oder als Thermen sich so häufig darbieten, ausdrücken, so findet man gewöhnlich, daß die Werthe jedes einzelnen Stoffes so wechseln, daß man nicht die geringste Ordnung hineinzubringen weiß. Die eine Quelle ist an Einem Stoffe reicher, an andern Stoffen schwächer, als die andere. Damit scheint der Gedanke an proportionale Verhältnisse unverträglich. Aber es ist dabei ein Zweifaches zu berücksichtigen.

Erstens. Die Chemiker pflegen, wenn sie mehrere Quellen desselben Bezirkes untersuchen, nicht das Wasser aller Quellen an demselben Tage oder in derselben Woche zur Untersuchung zu nehmen, sondern nach und nach eine Quelle nach der andern vorzunehmen. Darüber vergeht aber eine längere Zeit, während welcher das Mineralwasser vielleicht nicht stetig und gleich geblieben ist. Möglich, daß die Analysen verschiedener Quelladern bedeutend mehr als es zu geschehen

*) Oder 0,0706, wenn man das Atomgewicht statt 30,61 zu 46,21 annimmt.

pflegt, mit einander harmoniren würden, wenn man nicht die Quellen zu verschiedenen Zeiten untersucht hätte.

Zweitens. Für die Mineralwässer sind gewisse proportionale Verhältnisse vielleicht nur gewissermaßen die Idee, die nicht alle erreichen oder mehrere wieder verloren haben, wie auch gewisse ideelle proportionale Verhältnisse in dem Bau des Menschenleibes von den wenigsten Menschen erreicht werden. Soll darum die Proportionslehre des menschlichen Körpers unwahr sein?

IV. Die **Kissinger** Quellen enthalten nach Liebig

	Rakoczy	Pandur	Marbrunnen
Chlor	38,994	36,245	15,004
Schwefelsäure	6,187	5,726	2,472

Dividirt man Chlor durch sein Aequivalent und Schwefelsäure durch sein Aequivalent, so erhält man Zahlen, die sich verhalten wie

Chlor	7,11	7,04	6,85	Im Mittel genau
Schwefelsäure	1	1	1	wie 7 : 1

Lag nun hier nicht das ideelle Verhältniß von 7 : 1 zu Grunde?

Dieselbe ideelle Mischung der Bestandtheile hat auch vielleicht für diejenigen Fälle Geltung, in denen — wie das ja so häufig geschieht — das Mineralwasser in seinen Bestandtheilen wechselt. Aber auch hier fragt es sich, ob nicht das Minus eines Bestandtheiles durch ein äquivalentes Plus des andern zuweilen ersetzt wird.

Ich erwartete das Dasein äquivalenter Verhältnisse am wenigsten in einem sauren, sehr veränderlichen Wasser, welches jüngst mit sehr großer Sorgfalt untersucht wurde. Sehen wir von vielen Proportionen ab, die ich unten zwar angemerkt habe, auf die aber vorläufig kein Nachdruck gelegt wird, so wird es doch nicht ohne Interesse sein zu sehen, daß das Verhältniß der Leichtmetalle zu dem der Schwermetalle ganz genau wie 1 : 1 ist. Zufall oder künstliche Combination! wird man sagen. Möglich, aber dann um so auffallender, daß in der viel ältern Analyse dieses Wassers von Berzelius fast dasselbe Verhältniß wieder erscheint.

V. **Ronneby**'s alte Quelle, eine Alaunquelle, analysirt von Hamberg 1858. Berechnet man aus den gegebenen Zahlen die Aequivalent-Quotiente, so erhält man:

	Aequ.-Quot.		
Brom	,0001	,1875 × 5	= 0,9375
Jod	,00036		
Chlor	,187		
Schwefelsäure			1,935
Kieselsäure	,3228*) × 6 =		1,9368
Kali	,0163		0,2345 × 4 = 0,9380
Natron	,2182		
Ammoniumoxyd	,1085 × 2 = ,2170		0,3497
Magnesia	,2412		
Kalk	,3533		0,3533
			0,9375 Leichtmetalle
Eisenoxydul	,4318	,4692	0,9375 Schwermetalle und Thonerde
Manganoxydul	,0374		
Nickeloxydul	,002	,4683	
Kobaltoxydul	,0011		
Thonerde	,4652		1,875, dividirt durch 4 = 0,4687
Quellsäure rc.			

Ammon zu Natron = 1 : 2
Kali + Natron : Ammoniumoxyd + Magn. = 2 : 3
" " : Kalk = 2 : 3
" " : Eisen + Mangan = 1 : 2
" " : Thonerde + Nickel + Kobalt = 1 : 2
Ammon + Magn. äquivalent mit Kalk
Eisen + Mangan äquivalent mit Thonerde + Nickel + Kobalt.

Diese 5 Metalle (Schwermetalle) genau äquivalent mit Kali + Natron + Ammon + Magnesia + Kalk (Leichtmetalle).

Die Säuren zeigen auch einige auffällige Verhältnisse.

Kieselsäure zu Schwefelsäure = 1 : 6
Chlor (Brom, Jod) zu Schwefelsäure fast 1 : 10 (ungenau)
Chlor (Brom, Jod) zu den Metallen = 1 : 10 ganz genau.

Die Analyse der alten Quelle von Berzelius vor längerer Zeit angestellt gab (in 6342,7 Theilen):

		in Aequ.-Werthen		
Kali	,05	,01	,093	0,6632 Leichtmetalle.
Natron	,39	,083		
Ammoniumoxyd	,096	,037 × 2 =	,074	
Magnesia	,37	,185		
Kalk	,975	,3482		

*) Man kann hier auch 0,2152 annehmen, wenn man das Aequivalentgewicht zu 46,215, statt 30,81, annimmt.

Eisenoxyd	3,17	,3963	,4063 (Eisenoxyd + Manganoxyd)	0,621 Schwermetalle (Eisenoxyd, Manganoxyd, Zinkoxyd, Thonerde)
Manganoxyd	,08	,01		
Zinkoxyd	,04	,01		
Thonerde	1,05	,**20**47		
Schwefelsäure	8,937	2,234		
Chlor	,116	,0327		
Kieselerde	,73	,239 oder 0,1593		

Auch hier ist das Verhältniß der Leichtmetalle zu den Schwermetallen fast wie 1 : 1. Thonerde zu Eisen + Mangan = 1 : 2 (bei Hamberg war es 1 : 1).

VI. In der Ekholtz-Quelle von **Ronneby** herrschen nach Hamberg's Untersuchung ganz andere Verhältnisse, aber auch hier sind einige merkwürdige Parallelen zwischen den Bestandtheilen zu ziehen. Es fanden sich an Aequivalentquotienten:

				Verhältnisse
Chlor	,**20**028			2
Kieselsäure	,**20**835 (resp: ,31253)			2
Manganoxydul	,19081 + ,018025 Kobalt und Nickel = ,**20**8835			2*)
Ammoniumoxyd	,1665	,**19**722 (Ammoniumoxyd + Kali)		2
Kali	,030725			
Natron	,**19**563			2
Magnesia	,507786	dividirt durch 2,5 : ,**20**306	**) (Magnesia + Kalk)	5?
Kalk	,69144	„ „ 3,5 : ,**19**743		7?
Eisen	3,28436	„ „ 16 : ,**20**527	***) (Eisen + Thonerde)	33?
Thonerde	,87809	„ „ 4 : ,21952		9?
Schwefelsäure	7,77703 + Chlor = 7,9773 dividirt durch 40 : ,**19**943			?
Kobalt	,00**8**931	,018025 × 11 = ,**19**827†) (Kobalt + Nickel)		?
Nickel	,00**9**094			
Jod	,00489	,00529 × 38 = ,**20**††) (Jod + Brom)		?
Brom	,0004			

---

*) Zieht man diese 3 Metalle zum Eisen, so erhält man 4,37128, dividirt durch 22 = ,**19**869.

) Kalk + Magn. 1,19923, dividirt durch 6 = ,19**987.

***) Thonerde + Eisen 4,16245, dividirt durch 20 = ,**20**8.

†) Besser man zieht beide Stoffe zu Mangan.

††) Man kann Jod und Brom auch zu Chlor ziehen, wodurch dies auf ,**20**557 kommt.

Wenn auch auf das Verhalten der hohen Zahlen (von Eisen, Thonerde, Schwefelsäure) und der ganz niedrigen (Kobalt, Jod ꝛc.) zu der niedrigen Zahl des Chlors (0,2) wenig Gewicht zu legen ist, so wird es doch auffallen, daß jedenfalls mehrere Stoffe den Schein haben, in ganz äquivalenten Mengen zugegen zu sein, was uns auch das Recht gibt in den andern nach entsprechenden Proportionen zu suchen.

Die Schwierigkeiten, welche die Stoffe in der Natur finden, wenn sie in äquivalenten Mengen (oder einfachen Bruchtheilen dieser) dem Wasser einverleibt werden sollen, sind so groß, wie wir gesehen haben, daß es nicht auffallen kann, daß **bei manchen Mineralwässern keine oder nur eine höchst geringe Spur proportionaler Verhältnisse** aufzufinden ist,*) wie mir dies die Berechnung einiger zwanzig Mineralwässer auf Aequivalentquotiente zeigte. Ich verwahre mich also ausdrücklich gegen die Hypothese, daß alle Mineralwässer in den Bestandtheilen proportionale Mischung zeigen sollen. Aber bei der Betrachtung der nachfolgenden Berechnungen wird es auch schwer sein, das nicht seltene Vorkommen gewisser einfacher Proportionen zu bestreiten. Ich lege übrigens nicht auf alle hervorgehobenen Verhältnisse Gewicht.

Da es sich hier nur darum handelte, hypothesenfrei das Thatsächliche herauszustellen, so wurden auch nicht ganz unbestreitbare Verhältnisse angezeigt. Die Zukunft wird hier zu sichten haben.

Manche Analysen würden aber gewiß für das Dasein proportionaler Verhältnisse Beiträge geliefert haben, wenn sie alle Stoffe in Wasser desselben Zeitpunktes bestimmt hätten; da nämlich viele Wasser in ihrer Mischung wechseln, wird das proportionale Verhalten nicht offenbar werden, wenn der eine Stoff jetzt, der andere nach einer längern Zeit bestimmt wird. Alle Stoffe einer Quelle sollten darum aus einer und derselben Wassermasse bestimmt werden. **Auch** die Fehler vieler Analysen sind geeignet, das Dasein proportionaler Verhältnisse zu verheimlichen. Häufige, wenn auch kleinere Irrthümer veranlaßt auch der Umstand, daß die Analytiker nicht dieselben Atomzahlen gebraucht haben, welche jetzt, wenigstens in Deutschland, gang und gäbe sind. Von mir wurden die Atomzahlen gewählt, die in der neuesten Ausgabe von Fresenius Anleitung zur quantitativen Analyse 1859 angegeben sind (z. B. für Magnesia 12, für Kieselsäure 30,81).

---

*) Ausgenommen das Verhältniß, welches zwischen den sauren Stoffen einerseits und den alkalischen andererseits in den neutralen Wässern besteht.

Ich gebe nachfolgend eine Reihe von Analysen nach Aequivalenten berechnet und merke die mir aufgefallenen einfachen Verhältnisse an.

VII. **Hammam Meskoutin** (Algier). Eine dortige von Fégueux analysirte Quelle zeigt in 10000:

	Aequ.-Quot.	
Chlor	,**8**056	
Schwefelsäure	,**7**056	
Gebund. Kohlensäure	,4256	,**45**27
Kieselerde	,0271	
oder	,0406	
Kali	,0545	,**8**014
Natron	,6844	
Eisen	,0625	
Magnesia	,**2**075	
Kalk	**1**,0004	

Hier ist Eisen zu Kalk und Natron gezogen, was in der Folge nirgend mehr vorkommt, da es an Kalk und Magnesia besser anschließt.

VIII. **Hammam Setif**, von Roucher 1859 analysirt. Aequivalent-Quotiente:

Chlor	,**8**51		
Schwefelsäure	,996 (fast **1**)		
Kieselerde	,195 (fast 0,**2**)	oder 0,13	0,**6**02
Kohlensäure	,472	,472	
Natron	**1**,**2**09		
Magnesia	,057		
Kalk	,**8**17		

Die meisten Aequivalentgewichte stehen bei beiden Quellen in einfachen Verhältnissen, wie ein Blick auf die durch den Druck hervorgehobenen Zahlen lehrt.

IX. Die von Fresenius 1855 analysirte **Weilbacher** Quelle würde den Hauptbestandtheilen nach in Aequivalentquotienten enthalten:

Chlornatrium	0,4642	0,**54**26
„ kalium	,03376	
Schwefels. Kali	,0446	
Kohlens. Natron		0,**54**23
„ Magnes.		0,**56**13

Hier wurde das Atomgewicht des Magn., wie immer, zu 12 angenommen. Wird es höher gestellt, so wird der Quotient geringer.

Kohlens. Kalk			0,5262
„ Ammon		,001	
Kieselsäure	0,0471 oder	,0314	0,2787 × 2 = 0,5574
Freie CO^2		,2473	

Die freie CO^2 (wozu man die freie Kieselsäure zuzählen darf, weil, wenn man sie mit den Basen verbände, eine äquivalente Menge CO^2 frei sein würde) ist fast die Hälfte der vereinigten Atomgewichte von Chlor und Schwefelsäure; die gebundene CO^2 **1,62**98 Aeq. ist fast genau das Dreifache der Aequiv. von Chlor und Schwefelsäure (was **1,62**78 sein würde). Natron + Kali: Magnesia + Kalk = 1:1.

X. **Cauterets.** Eine ganz neue Analyse der Quelle A (du groupe des Oeufs) lieferte Reveil in 10000:

		in Aequ.-Quotienten		Verhältnisse
Schwefel	,04701	,0294	,1792	3 oder 2:
Chlor	,5311	,1498		15 „ 10:
Schwefelsäure	,0619	,0155		1,5 „ 1:
Kieselsäure	,57	,185 (× 1½ = **,277**5		18 „ 12:
		(oder ,123)		(12) „ (8):
Natron	85	,2742	**,276**8	9 „ 6:
Magnesia	,0025	,0012		
Kalk	,0025	,0009		
Eisenoxyd	,0043	,0005		

XI. **St. Simon** in Savoien von Kramer 1853 analysirt.

	Aequ.-Quot.	
Chlormagnesium	,00063	Chlor + Schwefels. 0,0**36**4
Schwefels. Magnes.	,01874	
„ Kali	,0045	(× 8 = **,036**) Kali
„ Natron	,0125	(× 3 = ,0375) Natron
Kohlens. Magnes.	,3848	Magnesia im Ganzen 0,**47**82
Magnesia noch	,074	
Kohlens. Kalk	,47043	Kalk im Ganzen 0,**47**
Kieselerde	,027	oder **,018** × 2 = **,036**
Thonerde, Eisen?		

Stehen nicht Chlor + Schwefelsäure im geraden Verhältnisse zu Kali und Kieselerde, vielleicht auch zu Natron? Ist nicht Magnesia mit Kali gleichwerthig?

XII. Nehmen wir die Mittelzahlen von 3 Analysen, die Filhol mit dem Wasser der Königinquelle zu **Bagneres de Luchon** (1849—50) anstellte und vernachlässigen die kleinen Antheile von Magnes., Eisen

und Mangan, so stellen sich die Aequivalentquotienten, zu deren Erzielung die von ihm gebrauchten Atomgewichte benutzt wurden — nur für Kieselerde nahm ich 30,81 statt 45,3 — wie folgt dar:

Chlor	0,334		Natron	0,8431	
Schwefel	,4425	1,056	Kali	,1871	1,0705
Schwefelsäure	,2795		Thonerde	,0423	
Kieselerde		,5362			
Saure Bestandtheile		1,5922 auf			1,0705 Alkalien

fast wie 1,5:1.

Kalk verhält sich zu Kieselerde fast wie 1:3
" " " " Schwefelsäure " " 2:3
" " " " (Schwefel " " 2:5)
" " " " Schwefel + Schwefelsäure " " 1:4 (0,7484 statt 0,722).

XIII. **Wildbad**, Trinkquelle. Neueste Analyse von Fehling.

In 10000:		In Aequivalentquotienten:			
Chlornatrium	2,3543	,403	Chlor + Schwefelf.	,4724	Natron
Schwefelf. Kali	,1414	,0534	Kieselsäure	,203	mit Kali
				,6754	,678
" Natron	,3802	,016			
Kohlens. "	1,0908	,206			
" Magn.	,1031	,025			
" Kalk	,9614	,192			
" Eisen	,0037	,0006			
Thonerde	,0055	,001			
Kieselerde	,6252	,203			
Freie CO^2	1,2661	,575			

Chlor zu Kieselerde 2:1 (403:203)!
" zur gebundenen CO^2 fast wie 1:1 (403:424)?
" " freien " " " 1:1½ (403:575)?
" " ganzen " " " 2:5 (403:999)!

Alles Natron + Kali zu Kalk mit Magnesia wie 3:2 (678 statt 651:217)?

Chlor + Schwefels. + Kieselsäure zu Natron + Kali = 1:1! Magnesia zu Kalk fast wie 1:8.

Die andern Quellen Wildbad's sind der Trinkquelle sehr ähnlich gemischt.

Auch die Analysen von **Gastein** sind nicht ohne Andeutungen von Aequivalentverhältnissen.

XIV. **Ofen.** Kaiserbad nach Pohl 1860.

		In Aequ.=Quotienten:		
Chlornatrium	2,5972	,**44**43	} 1,08 Natron + Lithion	(**1,1**)
Schwefels. Natron	2,7344	,**34**28		
Kohlens. Natron	1,3528	,2553		
„ Lithion	,1384	,0374		
„ Magn.	,336	,08	} ,657 Kalk + Magnesia	(,**66**)
„ Kalk	2,8854	,5771		
Kieselerde	,3155	,102		
Kiesels. Thon.	,034			
Phosphors. Thon.	,0131			
Halbfreie CO^2	2,0893 }	1,229 + 0,95 gebunden		
Freie CO^2	,6156 }			
SH	,0023.	**2**,179		(**2,2**)

Chlor zu aller CO^2 fast wie 4:20, zu Natron + Lithion fast wie 4:10, zu Kalk + Magnesia fast wie 4:6, zu Schwefels. fast wie 4:3, zu Kiesels. fast wie 4:1.

XV. Damour, der gegen 1846 das Wasser des **Geysers** untersuchte, machte folgende Bemerkung: „Vergleicht man den Sauerstoffgehalt der Basen mit dem der Kieselsäure nach Abzug der übrigen Bestandtheile und der Mengen von Alkalien, welche zur Sättigung der Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. nothwendig sind, so findet man sehr einfache Verhältnisse. Es verhält sich nämlich der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem des Natrons im Geyserwasser = 9:1 (im Wasser von Badstofa = 8:1, im Wasser von Laugarnes = 6:1). Es läßt sich annehmen, daß die Kieselsäure in jenen Quellen mit dem Natron zu 3NaO, $2SiO^3$ und NaO, SiO^3 verbunden sei."

Damour fand in 10000 (10 Litern) Grammen von:

		oder Aequivalentquotienten		
Chlornatrium	2,638	,4513		,**45**13
Freies Natron	1,227	[,8471*)]		
Schwefels. Kali	,18	,0207	} ,**22**51	
„ Natron	1,343	,1892		
„ Magn.	,091	,0152		
Kohlensäure	1,52	,**75**46	($\frac{4513}{6}$ = 752)	
Kieselerde	5,19	1,685 oder	**1,12**3	
Schwefel	,036	,**022**5	($\frac{2251}{10}$ = 225).	

*) Natrium des Chlors und sonstiges Natron.

Chlor zu Schwefelsäure wie 2:1.

Gesammtnatron zur Kieselsäure fast genau wie 1:2.

Natron, Kali + Magnesia (1,0722) zur Schwefelsäure fast wie 1:2, zur Kieselsäure fast wie 1:1, zur Kohlensäure fast wie 3:2.

Kohlensäure zur Kieselsäure wie 2:3. Kohlensäure zur Schwefelsäure fast genau wie 1:0,3 (0,7546:0,2264), zum Chlor wie 1:0,6 (0,7546:0,4528).

XVI. **Warmbrunn.** Die neue von Löwig untersuchte Quelle hielt in Aequivalentquotienten:

Chlornatrium	,1334	,5	
Schwefels. Natron	,367		
Kohlens. Natron	,2973	(,3)	,334 CO^2
„ Kalk	,037		
Kieselerde	,2714	oder	,161
Jodnatrium	,003		

In den andern Quellen ist noch etwas Magnesia, Thonerde, Phosphorsäure. Sollten sie in der neuen Quelle ganz fehlen?

XVII. **Liebenzell.** Nach der schon alten Analyse sind in dieser Therme:

	In 10000:	Aequ.-Quot.		Verhältnisse?
Chlornatrium	6,69	1,144	1,256	1
Schwefels. Natron	794	,112		
Kohlens. Natron	1,042	,1966		2
„ Kalk	1,068	,2136	,2296	2
Eisenoxyd	,13	,016		
Kieselerde	,534	,1734 oder	,1156	1
CO^2	ca. 1,58	ca. ,74		6

XVIII. **Balaruc** hält nach Figuier (1847) in Aequivalentquotienten:

Kali	,061	11,701	Chlor	13,851		15,094
Natron	11,64		SO^3	1,243	$\times 11 = 13,67$	
Magnes.	2,317 $\times 5 =$	11,585	CO^2	,61	$\times 22 = 13,41$	
Kalk	1,721					

XIX. Der **Wiesbadener** Kochbrunnen enthält, legt man die Zahlen der Analyse von Fresenius zu Grunde, an Aequivalentquotienten:

Chlor	**13**,17	
Schwefelsäure	,1327	3,3127 × 4 = **13**,251
Kohlensäure	3,18	
Kalk	1,819 u. s. w.	

[Schwefels. zur Kohlens. fast wie 1:24. Kalk zu Chlor fast wie 1:7 (1,819:12,733)].

XX. **Aachener** Kaiserquelle, 1850 von Liebig analysirt.

	In 10000:	Aequ.-Quot.		
Chlornatrium	26,394	4,516*)	4,5442	Chlor und Schwefelsäure ꝛc. 5,1192**)
Schwefelnatrium	,095	,0243		
Bromnatrium	,036	,0035		
Jodnatrium	,0051	,0004		
Schwefels. Kali	1,5445	,177	0,575	
„ Natron	2,8272	,398	× 3 = **1,7**25	
Kohlens. „	6,504	1,227		Kohlensäure **1,7**42***) × 3 = **5,2**26
„ Magnes.	,5147	,184	0,501	
„ Kalk	1,5851	,317		
„ Eisenoxydul	,0955	,013		
„ Lithion	,0029	,0008		
„ Strontian	,0022	,0003		
Kieselerde	,6611	,214 (oder 0,143)		
Organisches	,7517			
Kohlensäure	4,995	2,27		

Schwefels. 0,575 zur gebundenen CO^2 1,68 etwa wie 1:3 (1,725).

Freie CO^2 zum Chlor wie **2,27**:**4,54**42, fast wie 1: 2, zur Schwefels. fast wie 4:1.

Schwefels. (0,57522) zu Chlor (Schwefel, Brom ꝛc.) fast wie 1:8 (4,544 statt 4,602).

XXI. **Ems.** Das Krähnchen wurde 1851 von Fresenius untersucht. Er fand in 10000:

		an Aequ.-Quot.	
Chlornatrium	9,224	1,578	**1,65**3 Salz- und Schwefels.
Schwefels. Kali	,428	,05	
„ Natron	,179	,025	

*) In 10,000 waren 15,995 Chlor und 2,3009 Schwefels. oder auf 1 Atom SO^3 7,844 Atome Chlor (0,57522:4,512).

) Oder **5,2622, wenn man 0,143 Kieselsäure zuzieht.

***) Gebundene CO^2 nach der Berechnung eigentlich nur 3,695 in 10000, also nur 1,68 Aequ.-Quotiente, was verdreifacht nur 5,04 machen würde. Zieht man die freie und gebundene CO^2 zusammen, so bekommt man 3,95 oder fast genau 4 Aequ.-Quotiente, während Chlor 4,5 mit Schwefelsäure aber 5 Aequ.-Quotiente geben.

Kohlens. Natron	13,651	2,576	
„ Magnes.	1,293	,308	
„ Kalk	1,559	,312	3,198 CO^2
„ Eisen	,016	,001	3,305 $CO^2 + SiO^2$
„ Mangan	,007	,001	
Kieselerde	,494	,160 oder, 107	
Kohlensäure	17,86	8,188	

Kali zu Natron (der Sulfate) = 2:1
Magn. zu Kalk = 1:1
Eisen zu Mangan = 2:1
Chlor + Schwefels. zur gebundenen Kohlensäure = 1:2
Dieselben zur freien CO^2 = 1:5 (1,653 × 5 = 8,265)
„ „ aller CO^2 = 1:7 (1,653 × 7 = 11,571 statt 11,386).

Die andern Brunnen haben eine sehr ähnliche Mischung.

XXII. In der gypshaltigen Therme von **Bullicame** in Viterbo (Liebig-Kopp's Jahresbericht 1853) sind in Aequivalentwerthen:

Jod	,013	
Schwefelwasserstoff	,06	**2,27** auf gebundene CO^2 1,497 × $1^1/_2$ = **2,255**
Chlor	,09	
Schwefels.	2,107	
Kalk	**3,378** × $^2/_3$ = **2,252**	
Magnes.	,316	

In kalten Gypsquellen scheinen einfache Verhältnisse selten zu sein.

XXIII. Therme zu **Rouzat** neulichst von Lefort untersucht gab

	in 10000:	Aequ.-Quot.	
Salzsäure	6,45	1,769	**2,1965**
Schwefels.	1,71	,4275	
Phosphors.	,1	,0141	
Kiesels.	1,06	,3441 oder ,229	
CO^2 im Ganzen	20,3	9,225	
Gebundene		2,958 oder **2,7**29*)	
Halb u. ganz freie		6,267 (resp. 6,496)	
Kali	,88	,189	**2,186**
Natron	6,19	1,997	
Magnesia	2,49	1,245	
Kalk	4,27	1,525	**2,796**
Strontian	,03	,006	
Eisenoxyd	,16	,02	

*) Nämlich, wenn man Kieselsäure (0,229) in Verbindung mit Alkalien bringt.

Kali + Natron fast äquivalent mit Salzsäure + Schwefelsäure.

Magnesia zur freien CO^2 fast wie 1 : 5, Kalk zu Natron fast wie 3 : 4.

Wenige einfache Proportionen!

XXIV. **Baden in Baden.** Hauptquelle nach Bunsen 1857.

	Aequ.-Quot.					
Chlor	**3,9**252		Natron	3,679		
Schwefelf.	,2857	**4,467**	Kali	,2223	**3,9**113	
Kieself.	**,256** oder ,387		Ammon	,01		
Geb. CO^2	**,254**		Magnesia	**,035**	,5563×7 = **3,89**41	
Freie CO^2	,431		Kalk	,5177	oder ×8 = 4,4504	
			Eisen	,00**36**	×8 = **4,4**504	

Die erdigen Bestandtheile bilden $^1/_7$ der alkalischen oder $^1/_8$ der Summe beider oder der Summe der sie neutralisirenden Säuren.

XXV. Aus Kellers Analyse (1845) der Gypstherme von **Baden bei Wien** (Römerquelle) würden sich folgende Verhältnisse berechnen lassen:

Natron	,9646	**1,0**38	Chlor	,8819	
Kali	,0731		Schwefel	,0582	0,992 (fast **1**)
			Kieselerde	,0521 oder ,0782	
Magnesia	**,5**	1,9232 (fast **2**)	Schwefelf.	**1,5**498	
Kalk	1,4232		Geb. CO^2	,4712 (0,**5**)	**1,**122
			Freie CO^2	,651	

XXVI. **Schinznach** nach Bolley und Schweizer 1858.

	Aequ.-Quot.			
Chlornatrium	1,603	Natron + Kali	**1,9**038 × 2 = **3,808**	
Schwefelf. Kali	,0925	Magnesia	,768	
„ Natron	,2083	Kalk	1,804	2,596 × $1^1/_2$ = 3,894
„ Magn.	,35	Eisen + Thonerde	,024	
„ Kalk	1,509	Chlor	1,603	
Kohlenf „	,295	Schwefelf.	**2,16**	**3,805**
Magnesia	,418	Kieself.	,0416	
Eisenoxydul	,004	CO^2 gebunden	,295(+,418 Magn. = 0,713)	
Thonerde	,02	SH	,54 × 4 = **2,16**	
Kieselsäure	,0416			

---

*) Streng genommen ist alle CO^2 frei, weil Kieselsäure genug zur Neutralisirung da ist.

Ist es nicht sonderbar, daß die fixen Säuren das Doppelte des Kali + Natrons sind? Der Schwefelwasserstoff, der übrigens wechseln soll, ist gerade ¼ der Schwefelsäure.

XXVII. Die Thermen von **Pätigorsk** wurden 1854 von Fritsche untersucht. Er fand (außer einer Kleinigkeit schwefelsaures Natron) folgende Werthe in Aequivalentquotienten ausgedrückt:

Chlorkalium	,076	} 1,925 Chlor	
Chlornatrium	1,849		
Schwefels. Natron	1,187		3,125 Kali + Natron
„ Magn.	,037	} ,366 × 3 = 1,098	} 2,049 Kalk + Magn.
Kohlens. „	,329		
„ Kalk	1,683	1,683	
Kieselsäure	,169 oder ,113		
Jodnatrium	,013		
Schwefelwasserstoff	,05		
CO^2 frei	4,659		

Schwefels.	2,224
Chlor und Jod	1,938
	4,163
Kohlens.	2,012

„ Magn. ,329 × 5 = 1,645 (kohlens. Kalk).

XXVIII. **Wildegg**, untersucht von Hepp.

Aequivalente			Aequ.-Quot.	
	Chlor	57,67	16,263	} Säuren 20,494
	Jod	,3	,024	
80	Brom	,08	,01	
40	Schwefels.	16,18	4,045	
30,8 oder 46,2	Kieselsäure	,48	,152 oder 0,1	
47	Kali	4,78	1,017	Alkalien 18,538
	Natron	35,7	11,57	
20	Magnesia	4,07	,2035	
	Kalk	10,88	3,886	} 3,986 (fast 4).
36	Eisenoxydul	,35	,1	

Das Wasser müßte nach dieser Analyse freie Säure haben. Die andern ziemlich abweichend ausgefallenen Analysen zeigen dies nicht; sie geben vielmehr Carbonate an.

Kali : Magnesia : Kalk + Eisen oder Schwefels. : Chlor = 1 : 2 : 4 : 16.

Kieselsäure : Kali = 1 : 10? Brom + Jod : Kali = ⅓ : 1.

XXIX. Je weiter die Verhältnißzahlen auseinanderstehen, desto mehr hat das Spiel des Zufalles Raum. Deshalb habe ich auch keine

allzuhohen Multipla hervorgehoben. Doch kann ich mich nicht enthalten, eine ganz neue Analyse der Soole von **Eggerstorffshall** von Lenzen 1859 angestellt in Aequivalentzahlen mitzutheilen, wobei die Schwefelsäure $^1/_{40}$ des Chlors und die Erden $^1/_{31}$ der Alkalien betragen.

Sollte hier nicht vielleicht der kohlensaure Kalk unberücksichtigt geblieben sein, so daß die Erden $^1/_{30}$ der Alkalien ausmachen würden?

Chlor **441**,28	Natrium 433,3	Magnesia	9,911
Schwefels. 11 × 40 = **440**	Kali 4,865	Kalk	4,23
	438,12	Eisen	,015
Phosphors., Bors., Salpeters. Spuren			14,156 × 31 =
			438,84

XXX. Die Hauptbestandtheile des von Bley 1828 analysirten **Beringer** Brunnen sind in 16 Unzen:

		Aequ.-Quot.	
Chlornatrium	87,	**14**,92	
Chlorcalcium	78,02	14,07 }	**14**,74
Chlormagnium	3,19	,672 }	
Chloraluminium	2,397.		

XXXI. Gehen wir zu Sauerwässern über; zunächst zu dem von Gorup-Besanez 1850 untersuchten **Stebener** Säuerling.

		in Aequivalent-Quotienten		
Chlor	,0167	,00471 }		
Schwefelsäure	,0576	,01440 }	0,**2181**	Diese Summe entspricht der Hälfte des Kalks.
Kieselsäure	,6131	,199 }		
Kohlensäure	19,324	8,784		(Zwanzigmal so viel als Kalk?)
Natron	,355		0,**11**45	Natron : Magn. : Kalk fast wie 1:2:4.
Magnesia	,4291		0,**21**45	
Kalk	1,2202		0,**43**64	
Eisenoxydul	,254	,0705		

XXXII. Das Sauerwasser von **Lamscheid** enthielt 1826 nach Bischof

Salzsäure	0,0299 Aequ.-Quot. oder	1,52	Atom zu
Schwefelsäure	0,0216	1	

Das Wasser von **Geilnau** hatte nach Fresenius 1857 0,06184 Chlor-Aequ. auf 0,03233 Schwefelsäure, d. i. fast 2 auf 1.

XXXIII. Bei keiner Analyse ist das proportionale Verhältniß der Salze durchscheinender als bei der bereits vor 1828 von Monheim

angestellten Analyse des Pouhons von **Spa.** So fand er in 1 Million Theilen Wasser:

		Aequivalentzahlen	Quotiente
Kohlens. Natron	117,9	53	2,22
„ Magn.	41	42	fast **1**
„ Kalk	100	50	**2**
„ Eisenoxydul	114	58	fast **2**
Kieselerde	366	308	1,19

Zudem ist das Chlornatrium fast genau $1/_5$ des kohlens. Natrons, die gebundene CO^2 fast genau $1/_8$ der freien. Doch will ich auf diese Verhältnisse kein Gewicht legen, weil die Analysen anderer Chemiker sehr verschieden ausgefallen sind. (Vgl. Lersch, Einleitung in die Mineralquellenlehre. 1860, II, p. 1560.) Zudem sind jene Proportionen in den Analysen, welche derselbe Chemiker mit den andern Quellen angestellt hat, gar nicht vorhanden.

XXXIV. Der erst Ende 1859 zu Tage geförderte Marienssprudel zu **Neuenahr** (41° warm) enthielt nach Mohr in 10000:

		Aequ.-Quot.			
Chlornatrium	,91	,1556	Chlor + SO^3		
Schwefels. Natron	1,005	,1415	**,297**		
Kohlens. Natron	7,331	1,383	Natron im Ganzen	**1,68**	
„ Magn.	3,509	**,8**355	Magn.	**,84**	**2,95**
„ Kalk	2,1	**,4**2	Kalk	**,42**	
Eisenoxyd	,09	,01	Eisen	,01	
Kieselerde	,25	**,081**			

Kalk zu Magnesia zu Natron = 1:2:4!

XXXV. In der neuesten Analyse (Fresenius 1859) der **Wildunger** Helenenquelle verhalten sich

Natron		Magnesia		Kalk	wie:
5,9756	:	8,95	:	8,8193	oder in Aequivalentquot. wie
,11275	:	**,21**31	·	**,1**7639	oder ungefähr wie
1	:	2	:	1,5	

(In der dortigen Georg-Viktorquelle ist das Verhältniß von Kalk zu Magnesia ganz ungerade).

XXXVI. **Sultzmatt** nach Béchamp.

	Aequ.-Quot.		Verhältniß	
Chlornatrium	,1208		4/3	Chlor + Schwefelsäure
Schwefels. Kali	,1664		5/3 ?	0,3192 × 4 =
" Natron	,032		1/3	1,2768
Kohlens. "	1,277			1,277 } CO^2
" Lithion	,032		1/3	
" Magn.	,4905		5	1,1205
" Kalk	,598		6	
				2,3975 × 5 = 11,9875
Borsaures Natron	,0985		1	
Freie CO^2	11,236			
Natron	1,5283		15 ?	
Kali	,1664 }	,1984	2	
Lithion	,032 }			
Magnesia	,4905 }			
Kalk	,598 }	1,0985	11	
Eisen ?	,01 }			
Schwefelsäure		,1984	2	
Borsäure		,0985	1	
Kieselerde		,206	2	
Gebundene CO^2		2,3975	24	

XXXVII. Der **Rohitscher**, 1858 von Knauer untersuchte Ferdinandsbrunnen hat in 7680 Theilen Wasser an Aequivalentquotienten unter andern

Magnesia	,7083	
Kalk	1,13	
Thonerde	,0046	
	1,8429	
Kali	,0475	
Natron	1,5906	
	1,6381	
Rest der Erden	,9213	
	2,5594 }	verbunden mit CO^2 2,5947 oder nach Abrechnung der Kieselsäure nur 2,5547.
Minus Thonerde	,0046 }	
Schwefels.	,8372	
Chlor	,0445	
Kiesels.	,04 oder ,06	
	,9217 × 2 = 1,8434	

XXXVIII. **Royat**, große Quelle, Therme, nach Rivet.

	Aequ.-Quot.		
Chlornatrium	2,98	Chlor + Schwefelsäure	
Schwefels. Natron	,3169	3,297	Natron 4,877
2fach kohlens. Natron	1,58	3,16 CO^2	
" " Magnes.	,6625	= 4,281 CO^2	
" " Kalk	1,417	2,1406	Erden+Kieselerde 2,42
" " Eisen	,0611	× 1,5 = 3,211 Erden	
Kieselerde	,28 oder ,187		

CO^2 des Natrons zu CO^2 von Magnesia + Kalk + Eisen = 3:4.

Eine zweite dortige Quelle ist fast von ganz gleicher Mischung.

XXXIX. **St. Nectaire.** Kleine Boette-Quelle (I), die wärmste und salzreichste der dortigen Quellen, nach Rivet. Große Mandon-Quelle (II) nach Terreil (1858). In Aequivalentquotienten auf 10000 berechnet:

	I	Verhält.	II	Verhältnisse
Chlornatrium	4,2935	9	4,067	8
Schwefels. Natron	,2535		0,	
2fach kohlens. Kali			,205	6
" " Natron	3,96	8	2,8047	
" " Magnesia	,5214*)	1	2,2053	5
" " Kalk	,9986	2	,2844	
" " Eisen	,052	1/10	ca. ,04	
Kieselerde	,357 oder		,388 od.	
	,238	1/2	,259	1/2
Freie Kohlensäure	?	?	1,0677*)	2
Gebundene u. halbfreie	11,064	22	10,9988	22

*) Nach neuerem Aequivalente berechnet etwas weniger.

*) Nämlich im Litre 0,2348 Gramm.

Zwei andere Quellen von St. Nectaire sind mit der wärmsten fast identisch in der Mischung.

XL. Die neulichst von Comaille und Lambert untersuchte **Acqua acetosa** gibt in 10000 an Aequivalentquotienten:

Chlor	2,7098	
Schwefels.	,3772	
Kiesels.	,438	2,7632
oder	,292	
Gebund. CO^2	1,948	
Zweites Atom CO^2	1,948 × 3 = 5,844	
Freie CO^2	5,8375	

Natron	**2,7**85	
Magnesia	,7833	
Kalk	**1,9**16	**2,7**104
Eisenoxyd	,0035	
Manganoxyd	,0076	

Alle freie CO^2 also genau 4 mal so viel als die ganz gebundene. Wurde Chlor als Kochsalz aufgenommen oder war es ursprünglich mit den Erdmetallen verbunden, dagegen die Kohlensäure mit den andern Säuren, mit dem Natron?

XLI. **Selters** nach Kastner 1838 den Hauptbestandtheilen nach:

		in Aequivalentquotienten		
Chlornatrium	22,713	3,895		
Kohlens. Natron	8,017	**1,5**13	fast wie 3	5
„ Magn.	2,197	,5231	**1,0**067 zu 2	
„ Kalk	2,418	,4836		
Freie CO^2 ca.	22,7	**10**,32		20

Alle CO^2 ($12{,}84 \times 0{,}3 = 3{,}852$) zu Chlor wie 10:3.

XLII. **Roisdorfer** Säuerling von G. Bischof zweimal (1824 und 1825) untersucht.

			in Aequivalentquotienten		
Chlornatrium	17,896	19,01	3,061	3,252	$3{,}9255 \times 3 =$ **11**,776
Schwefels. Natron	4,481	4,782	**,6**311	,6735	
Kohlens. „	9,453	7,865	1,784	1,484	
„ Magn.	2,804	3,985	**,6**598	,9376	$2{,}9858 \times 4 =$ **11**,943
„ Kalk	3,169	2,821	**,6**338	,5642	
Freie CO^2		25,99		**11**,81	

Chlor + Schwefelsäure zur freien CO^2 = 1 : 3

„ „ „ gebund. „ = 4 : 3

Gebundene CO^2 zur freien CO^2 = 1 : 4

	1824	1825
Kohlens. Natron + Magnesia	**2,4**338	**2,4**216
Kohlens. Kalk + schwefels. Natron	**1,2**649	**1,2**377

(Kohlens. Natron mit Gyps umgesetzt)

XLIII. **Heppingen.** Mohr's neue Analyse ergab in 10000:

		in Aequ.-Quot.	
Chlornatrium	4,925	,8426	**1,2**4
Schwefels. Natron	2,82	**,3**972	
Kohlens. „	10,585	**1,99**72	

Kohlens. Magn.	8,925	**2**,125		
„ Kalk	1,95	,**39**		0,512 × 4
„ Eisen	,036	,006		= **2**,048
Kieselerde	,325	,106 × 2 = ,**212**		
CO^2 (nach Bischof)	27,68	12,6	**12**,6 div. durch 6 gibt **2**,1	

Bietet sehr wenige einfache Verhältnisse! Das kohlens. Natron ist fast mit der kohlensauren Magn. und das schwefels. Natron fast mit dem kohlens. Kalk gleichwerthig. Die freie CO^2 gilt etwa 10mal so viel als Chlor + Schwefels. zusammen, die Magnesia 20mal so viel als die Kieselerde, Kalk 4mal so viel als Kieselerde. Kalk, Eisen und Kieselerde zusammen sind $1/4$ der Magnesia.

XLIV. **Heilbrunn** zu Burgbrohl enthält nach G. Bischof (1832?) in 10000:

		in Aequ.-Quot.		
Chlornatrium	16,695	2,839	**3**,2725 Chlor + Schwefelsäure.	
Schwefels. Natron	3,078	,433		
Kohlens. „	17,496		**3**,301	
„ Magn.	10,936	2,604	**3**,353	CO^2 **6**,846
„ Kalk	3,745	,749		
„ Eisen	1,116	,192		
Kieselerde	,678	,221 oder ,147		
Kohlensäure	49,42		**22**,468	4
Wasser	9897	**11**000.		

Die Reduktion geschah wie immer nach den neuern Atomgewichten; sonst wäre die Zahl der kohlens. Magn. etwas kleiner ausgefallen und damit den andern Zahlen entsprechender!

Natron zu Magnesia + Kalk = 2 : 1

Chlor + Schwefels. zur gebundenen Kohlens. = 1 : 2.

Gebundene CO^2 an Gewicht 16,73 × 3 = 50,19. Die ganz und halb freie CO^2 beträgt 49,42!

Wie im vorliegenden Beispiele so ist auch in manchen anderen Quellen, die auf Aequivalentquotiente berechnet sind, auffallend, daß diese Multipla von 0,11 oder 1,1 zu sein scheinen. Es ist das vielleicht nicht zufällig, sondern von den vorhandenen Wasseräquivalenten abhängig. Dividirt man nämlich 10000 Theile Wasser durch 0,9 oder $1/10$ des Wasseräquivalents, so kommen auch 11111 Wasser-Aequivalentquotiente heraus, oder doch nahe diese Zahl, wenn man die Zahl der festen (und flüchtigen) Stoffe von 10000 abgezogen hatte. Die Gesammt-Aequivalentquotiente der Salze und der CO^2 stehen also

zum Wasser in einem gewissen einfachen Verhältnisse. Im Heilbrunn haben wir gewissermaßen eine Combination vor uns mit 33 Aequ. Salzen und CO^2 und 11000 Aequ. Krystallwasser oder mit der 333fachen Menge Wasser.

XLV. **Gleichenberg**, Römerquelle, von Hruschauer 1845 analysirt.

	Aequ.-Quot.		Verhältnisse
Chlornatrium	3,08	3,193	3
Schwefels. Natron	,113		
Kohlens. „	4,277		4
„ Magnesia	1,052		1
„ Kalk	,642		ca. ²/₃
„ Eisenoxydul	,0373		
Phosphors. Thonerde			
Kieselerde	,193 oder ,129		
Freie CO^2	13,72		ca. 14
Gebundene CO^2	6,008		

XLVI. Grande Grille von **Vichy** nach Bouquet 1853.

		Aequ.-Quot.	
Salzsäure	3,34	,916	1,426
Schwefelsäure	1,64	,41	
Phophorsäure	,7	,1	
Natron	24,88	**8**,026	
Kali	1,82	,3863	1,4749
Magnesia	,97	,485	
Kalk	1,69	,6036	
Gebundene CO^2	17,55	7,977 (**8**)	
Freie CO^2	26,63	**12**,105	

Natron zur gebundenen CO^2 wie 1 : 1, zur freien wie 2 : 3. Magnesia zu Kalk wie 4 : 5.

XLVII. **Borzéck**, Trinkquelle, von Schnell 1852 analysirt. In 10000:

		Aequ.-Quot.		
Chlorkalium	,25	,0322	,1672 Chlor	
„ natrium	,79	,135		
Kohlens. Natron	7,78	1,468	Natron + Kali	1,635
„ Magn	7,07	1,683	Magnesia	1,683*)

*) Nach damaligem Atomgewichte wohl etwas weniger.

Kohlens. Kalk	15,07	3,014	3,05	3,297
„ Eisen	,15	,026		
Thonerde	,05	,01		
Kieselerde	,76	(,165 oder) ,247		
Freie CO^2	17,92	8,145 × 4 =		32,58

XLVIII. Der Sprudel zu **Berg**, 1851 von Sigwart analysirt. In 10000:

		Aequ.-Quot.		
Chlornatrium	20,86	3,569	Kali + Natron	3,698
Schwefels. Kali	,637	,0731		
„ Natron	,397	,0559		
„ Magn.	4,61	,7683 (× 5 = 3,8415)		
„ Kalk	11,75	1,349	Kalk	3,699
Kohlens. „	8,597	2,35		
„ Eisen*)	,316?	,0545		
Freie CO^2	ca. 20,	ca 9,1		
Gebundene CO^2		2,404 × 4 = 9,616		
Schwefelsäure		2,246		
Magnesia		,7683 × 12 = 9,2		

Gebundene CO^2 zu Chlor = 2 : 3.

Neues Stuttgarter Mineralbad zu **Berg**, analysirt von Fehling 1856.

In 7680 Theilen auf 1,4445 Aequ.-Quot. Natron 8,6911 Kalk.
6
8,6670

Kali + Natron 1,521 (× 6 = 9,126) auf 9,248 Magnesia + Kalk.

XLIX. **Clermont Ferrant** nach Lefort (1859). Gartenquelle.

		Aequ.-Quot.		
Chlornatrium	10,73	1,8354	Chlor + Schwefels.	1,9556
Schwefels. Kali	1,	,1148		
„ Strontian	,04	,0044		
2f. kohlens. Kali	,4	,044		2,0257
„ „ Natron	7,12	,952		
„ „ Magn.	6,59	1,0297		
„ „ Kalk	14,07	1,9542		2,0029
„ „ Eisen	,39	,0487		
Phosphors. Natron	,02			
Thonerde	,04	,0078		
Kieselerde	1,	,324 oder ,216		
Kohlensäure	16,33	7,4227		

*) Diese Zahl rührt eigentlich nicht von Sigwart her.

Ist es Zufall, daß Chlor + Schwefels. dem Kalkgehalte äquivalent sind, daß Kali + Natron (2,9462) mit Magnesia + Kalk (2,9839) gleichwerthig sind, daß Kalk das Doppelte von Magnesia beträgt, daß die freie und die halbfreie CO^2 (11,4513) fast das Dreifache von der ganz gebundenen (4,0286) ist? Verbindet man die Kieselerde (0,216) mit den Alkalien, so ist nur 3,8126 gebundene CO^2; 3 mal diese Zahl macht aber 11,4378. Die Carbonate sind also genau als vierfach kohlensaure Salze zugegen.

L. **St. Yorre,** 1860 von Bouquet untersucht.

		Aequ.-Quot.		
Chlornatrium	5,55	,9494	1,3438 × 5 = 6,719	
Schwefels. Natron	2,8	,3944		
2f. kohlens. Kali	3,37	,3703		
„ „ Natron	48,38	6,4506		6,8279
„ „ Strontian	,07	,007		
„ „ Magnes.	2,74	,4281	1,3767 × 5 = 6,8835	
„ „ Kalk	6,83	,9486		
„ „ Eisen	,1	,0125		
Kieselerde	,35	,1137 oder ,0778		
Kohlensäure	15,49	7,04091		
Freie u. halbgeb. CO^2		15,258		
Kali + Natron		8,1647		
Magn. + Kalk		1,3767 × 6 = 8,2602		
Gebundene CO^2		8,2171		
Chlor + Schwefels.		1,3438 × 6 = 8,0628		

LI. Friedrich-Wilhelm-Sprudel zu **Nauheim,** analysirt von Avenarius.

		Aequ.-Quot.		
Chlorkalium	2,	,269	Kalium + Natrium	
„ natrium	345,68	59,31	59,579	Chlor 65,795
„ magn.	5,12	1,078	1,078	
„ calcium	28,6	5,158		
Schwefels. Kalk	,58	,085	Kalk 8,545	Geb. CO^2 3,302
Kohlens. „	16,51	3,302		
Kalk + Magnes.		9,623		

(Freie CO^2 angeblich nur etwa 12,4 = Aequ. 5,64)

Geb. CO^2 zu Chlor wie 1 : 20. Magnesia : Kalk = 1 : 8.
Kalk + Magn. zu Kalium + Natrium wie 1 : 6 (57,738 statt 59,58)?
(Im kleinen Sprudel verhält sich Kalk zu Kalium + Natrium ähnlich.)

Kleiner Sprudel zu Nauheim nach Bromeis.

		In Aequ.-Quot.		
Chlorkalium	2,7	,327	Chlor **38**,052	
Chlornatrium	198,5	33,961		
Chlormagnes.	3,49	,735		
Chlorcalcium	17,34	3,129		
Schwefels. Kalk	1,09	,16		
Kohlens. „	12,79	2,558 ($\times$ 4 = **10**,232) CO^2 geb.		12,818$\times$3 = **38**,454
ꝛc. ꝛc.				
Freie CO^2	22,59	**10**,26 CO^2 frei		

Gebundene CO^2 zur freien wie 1 : 4.

Gebundene und freie CO^2 zu Chlor wie 1 : 3.

Gebundene CO^2 zu Chlor wie 1:15 (im Friedrich Wilhelm wie 1 : 20).

Schwefelsäure zur gebundenen CO^2 wie 1 : 16 genau.

Die gebundene CO^2 scheint, wie im vorhergegangenen Beispiele, überhaupt in den Sauerwässern nicht selten zur freien in einem bestimmten Verhältnisse zu sein. So sind z. B. im Homburger Louisenbrunnen in 10,000 Granen W. 3,7951 Grane CO^2 ganz gebunden während die halb und ganz freie CO^2 **22,7**199 beträgt. 3,7951 $\times$ 6 ist aber gleich **22,7**706! Zuweilen ist hier aber zu berücksichtigen, daß die Verbindung der gewöhnlich frei gedachten Kieselsäure mit Alkalien die Zahl der gebundenen CO^2 etwas niedriger macht, als sie angegeben zu werden pflegt. Vgl. noch Marienbader Kreuzbrunn nach Ragsky's Analyse, Vichy, Berg, Selters, Roisdorf, Heppingen und andere erwähnte Quellen.

Auch bei Nicht-Sauerwässern sehen wir Aehnliches. So beträgt im W. des **Hub**bades nach Bunsens Analyse (1853) die halbcombinirte CO^2 49,572 K. C. im Liter, die freie 48,68.

LII. Der **Deynhauser** Soolsäuerling bietet ein nicht zu verkennendes Beispiel einfacher Proportionen. Bischof fand in 10000:

	Aequ.-Quot.		
Brommagnium	,001	Chlor + Brom	**59**,523
Chlornatrium	57,25		
Chlormagnium	2,272	Schwefelsäure	8,808 $\times$ 8 = **70**,464
Schwefels. Kali	,054	Kali + Natron	**57**,304
„ Magn.	5,531	Magn.	7,809 $\times$ 9 = **70**,236
„ Kalk	3,223	Kalk + Eisen	6,259 ($\times$ 11 = 68,85?)
Kohlens. „	2,918	Erden	14,062 $\times$ 5 = **70**,3
„ Eisen	,118		14,062 $\times$ 4 = **56**,248 (cf. Natr.)
Kieselerde	,151 oder 1		

CO^3 gebundene 2,818 — Kieselſ.*) × 25 = **70,4**
„ frei ca. 6,5 (× 11 = 71,5?)

Eine andere Analyſe derſelben Quelle, 1841 von Brandes ausgeführt, hat in Aequ.-Quotienten:

Chlor	67,08	**67,08**
Schwefelſ.	8,69 (× 8 =	**69,52**)?
CO^2	1,926 (× 36 = **69**,336 oder × 35 =	**66,41**)?
Kali	,003	
Natron	66,95	**66,95**
Magneſ.	3,342 × 20	**66,84**
Kalk	7,32 } × 9	**66,6**
Eiſen	,08 }	

Sollen die Verhältniſſe der Beſtandtheile eines Waſſers ſo wechſeln können, wie es die Vergleichung dieſer beiden Analyſen vermuthen läßt?

LIII. **Orb**, Ludwigsquelle von Rummel vor einigen Jahren unterſucht. In 10,000 Aequivalentquotiente:

Chlor	**51,113** }	**55**,060 + Kieſelſ. 55,1	$SO^3 + SiO^3$	**4**,002
Schwefelſ.	3,947 }	× 13 = **51**,31	CO^2	5,004
Gebund. Kohlenſ.	**5,004** × 11 = **55**,044		Erden	11,131
Kieſelſ.	,055 oder ,037		Erden ohne Eiſen	**11**,027
Kali	,2672 }	48,927		
Natron	48,65 }			
Magneſia	2,683 }	2,787 × 3 = **8,361**	11,131 × 5 = ob. 4,5	
Eiſen	,104 }		55,655	**50**,009
Kalk	**8,344** × 0,6 = **5,006**			

Schwefelſ. 3,947 × 13 = 51,31 (ſtatt 51,113).
„ zur CO^2 wie 4 : 5, faſt genau, wenn man die Kieſelſ. zur Schwefelſ. zieht.

LIV. Der **Marienbader Kreuzbrunn** enthielt 1843 nach Kerſten (I) und 1842 nach Bauer (II) und 1858 nach Ragsky (III) folgende Werthe, wobei ein wenig ſchwefelſ. Kali, da es nicht in's Gewicht fällt, weggelaſſen wurde.

	I	II	In Aequ.-Quot.		Verhältniß
Chlornatrium	14,49	16,029	2,479	2,742	ca. 2 (2,5)
Schwefelſ. Natron	47,007	46,201	**6,621**	**6,507**	6
Kohlenſ. „	11,807	11,857	**2,228**	**2,238**	2
„ Magn.	4,636	3,896	**1,104**	,**928**	1

*) Man kann die Kieſelſ. von der Kohlenſ. abziehen, weil, wenn jene an Alkalien gebunden wird, dafür Kohlenſ. frei bleibt.

Kohlens.	Kalk	6,035	5,09	**1,207**	**1,018**	1
„	Eisen	,453	,609			
Kieselsäure		,884	,773	0,0287	0,0251	
Freie CO^2		19,476		**8,855**		8

Auf 1 Aequ. Kalk oder Magnesia (Carbonate) kommen 2 Aequ. Natron (kohlens.), 4 Aequ. gebundener CO^2, 6 Schwefelsäure, 8 freier CO^2.

Marienbader Kreuzbrunn. Analyse von Ragsky 1858.

		III	In Aequ.=Quot.		
Chlornatrium		17,011	2,913	**9,949**	
Schwefels.	Kali	,522	6,976		
„	Natron	49,531	,06		
Kohlens.	„	11,749	2,217	**2,217**	4,368 × 2 = **8,736**
„	Lithion	,046	0,013	(**2,151**)	
„	Magnes.	4,338	**1,034**		
„	Kalk	5,195	**1,039**		
„	Strontian	,007	,001		
„	Eisen	,351	,005		
„	Mangan	,031	,06		
Kieselerde		,82	,268 oder ,179 2c.		
Kohlensäure		19,68	8,945		**8,945**

Magnesia zu Kalk 1:1.

Chlor + Schwefels. : zu Kohlens. wie 9 zu 4 : zur freien CO^2 wie 9 zu 8.

LV. Die **Franzensbader** von Cartellieri untersuchte Neuquelle bot (außer phosphors. Thonerde 0,247) in 10000:

			In Aequ.=Quot.		Verhältniß
Chlornatrium		11,314	**1,936***)		1
Schwefels.	Kali	2,093	,2405	4,2515	
„	Natron	28,477	**4,011**		2
Kohlens.	„	7,275	1,372		
„	Magnes.	,699	,1664		
„	Kalk	1,824	,3648	**2,058**	1
„	Eisenoxyd.	,37	,0638		
Kieselerde		,642	,091		
Freie CO^2		22,441	**10**,2		5

Alle Franzensbader Quellen sind so ähnlich gemischt, daß dieselben Verhältnisse für alle andern dortigen Quellen gelten.

*) Zempsch hat 12,021 Chlornatrium und dabei nur unbedeutend mehr Schwefels. gefunden. Der Quotient des Chlornatriums würde sich danach auch **2,056** stellen.

LVI. In der Trinkquelle von **Elster**, einem salzreichen Sauerwasser sind nach Flechsig vorhanden in 10000:

		In Aequ.-Quot.		
Chlor	9,0798	**2,561**	7,777 × 1,5 = **11,665**	
Schwefels.	20,8654	**5,216**		
Kohlens.	25,7456	**11,7**		
Natron*)	3,0478	,9832	1,6556	
Magnes.	,3787	,1894		
Kalk	,9975	,2766		
Eisenoxydul	,3738	,1038		
Manganoxydul	,1181	,0332		
Kali	,2417	,0512		
Lithion	,2683	,01795		

*) Bloß das des kohlens. Natrons.

Chlor zu Schwefels. = 1 : 2.

Chlor + Schwefels. (7,777 Aequ.) zu CO^2 (11,7 Aequ.) = 1 : 1,5 (7,777 : 11,665).

(Kalk zu Natron 2 : 7.)
„ „ Magn. 3 : 2.
„ „ Eisen und Mangan 2 : 1.
„ „ Kali + Lithion 4 : 1.

LVII. Döbereiner fand schon, daß im **Karlsbader** Wasser mehrere Stoffe in stöchiometrischen Verhältnissen vorhanden waren. Er untersuchte den Neubrunnen und den Sprudel und fand beide fast ganz gleich gemischt. Aus 40 K. Z. Neubrunnen oder aus 11,580 Granen (wenn wir mit ihm den K. Z. destillirten Wassers zu 288 Granen oder den K. Z. Karlsbader Wassers zu 289,5 Granen annehmen) fällte er 44 Gran schwefelsauren Baryt und 27 Gran Schwefelsäure, woraus sich berechnen auf 10,000 Theile Karlsbader Neubrunnen:

Schwefelsäure 13,036 oder in Aequ.-Quot. **3,2**59 SO^3.
Chlor 5,765 „ „ „ **1,6**26 Chl..

Nehmen wir die Analyse von Struve von 1834 zur Hand!

In 10000 Sprudel waren:		oder in Aequ.-Quot.				
Chlornatrium	10,4811	1,793 fast **1,8**				
Schwefels. Kali	,9348	,1083	**3,6**325 SO^3			
„ Natron	25,027	3,525				
Kohlens. „	13,2036	**2,491**		**2,491**	Gebund. CO^2 3,7438	
„ Magn.	2,2967	,5468*)	1,2422	**1,25**28		
„ Kalk	3,3761	,6954				
„ Eisenoxydul	,0612	,0106				

*) Nach dem früheren Aequivalent-Gewichte etwas weniger.

Kieselerde	,7912	,2569 + Geb. CO^3 = **4,00**07
Freie CO^2 nach Berzelius	8,7195	3,**96**25

Döbereiner hatte im Neubrunnen also etwas weniger Schwefelsäure und Chlor gefunden als nachher Struve, doch blieb das Verhältniß beider Stoffe (2:1) gleich!

Chlor zu Schwefelsäure wie 3:6, zu kohlens. Natron wie 3:4, zu kohlens. Magn. + kohlens. Kalk wie 3:2.

Die neueste Analyse des Sprudels von Göttl ausgeführt, differirt durch den starken Kali-Gehalt sehr von den älteren Analysen und zeigt auch gegen die Versuche von Berzelius manche Unterschiede zwischen dem Sprudel und den andern Quellen. Im Sprudel fand er

Chlor	1,944	Aequ.-Quot.
Schwefels.	4,144	
Gebundene CO^2	2,81	
Kieselsäure	,4447	
Freie CO^2	4,579	
Kali	1,4	
Natron	6,914	
Magnes.	,1238	
Kalk	,4534	
Eisen	,007	
Thonerde	,0546	

Sogar in den Bitterwässern treffen wir einfache Verhältnisse unter mehreren Stoffen an:

LVIII. **Saidschütz** nach Berzelius.

		Aequ.-Quot.	
Brom	,048	,006	Saure Stoffe **37**,438.
Chlor	2,007	,566	
Schwefels.	117,64	**29**,41	
Salpeters.	23,725	4,39	7,44 (× 4 = **29**,76)
Kohlens.	6,71	3,05	
Kiesels.	,046	0,16	
Kali	2,884	,614	9,332 (× 4 = **37**,328)
Natron	26,717	8,618	
Magnesia	50,961	**25**,48	(× $1\frac{1}{2}$ = **38**,22)

Natron zu Magnesia = 1 : 3 (8,618 × 3 = **25**,854).

Im Wasser des todten Meeres war dieses Verhältniß wie 1 : 2 (s. oben).

Im **Mergentheimer** Bitterwasser verhält sich umgekehrt die Magn. zum Natron = 1 : 4.

Zieht man die Sauerstoff-Aequivalente des Brom- und Chlorwasserstoffs, der Salpetersäure, Kohlensäure und Kieselsäure zusammen, so erhält man 28,654 gegen 3 × 29,41 Sauerstoff-Aequivalente der Schwefelsäure.

Endlich noch eine Bemerkung über Mutterlaugen. Sie eignen sich wohl zuweilen, um das Verhältniß derjenigen Salzbestandtheile herauszustellen, die beim Verdampfen derselben sich nicht absetzen. Nehmen wir ein Beispiel von Kreuznach.

In der **Kreuznacher** Elisenquelle ist der Analyse von Bauer zufolge*) das Verhältniß von Chlormagnium zu Chlorcalcium = 1 : 6 (0,448 × 6 = **2,69** statt 2,705). Dies Verhältniß bleibt sich fast gleich, wenn auch Brommagnium und kohlensaurer Kalk mit in diese Rechnung gezogen werden (2,936 statt 3,12). Sehr genau kehrt es aber wieder in der Mischung der Mutterlauge, die von andern Kreuznacher Quellen gewonnen wird.

LIX. **Kreuznacher Mutterlauge** nach Mohr 1854:

		Aequ.-Quot.	
Bromnatrium	85,9	8,34	58,42 × 8 = **467**,36
Chlornatrium	159,2	27,23	
„ kalium	170,2	22,85	
„ magnium	374,2	78,89 × 6 = **473**,34	
„ calcium	2622,6	**473.**	

Magnesium : Calcium = 1 : 6.

*) Noch andere einfache äquivalente Verhältnisse in der **Elisenquelle** sind hier anzumerken:

Kochsalz	**16**,28	
Chlorkalium	,**16**96	
Chlorcalcium	**2**,**705** × 6 = **26**,23	
Kohlens. Kalk	,4128	,4524 × 6 = **2**,**71**44 × 6 = **16**,286
„ Baryt	,**0395**6	
Brommagn.	,**39**06	
Kohlens. Magn.	,**448**4 × 6 = **2**,**69**04	
„ Eisen	,00**448**	
„ Mangan	,00208 ꝛc.	

Daß die Summe der drei erstgenannten Salze fast $^1/_8$ des Calciums beträgt, ist zufällig. In der von Rieckher veranstalteten Analyse ist die Summe von

Chlornatrium	72,57	104,27
Brom „	10,7	
Jod „	1,8	
Chlorkalium	19,2	

ebenso zufällig $^1/_4$ des Calciums. Gleich zufällig mag in der Mohr'schen Analyse das Verhältniß von Bromnatrium + Chlorkalium zu Calcium wie 1 : 15 sein. Daß aber Magnesium $^1/_6$ vom Calcium beträgt, muß in der Mischung des Wassers begründet sein, denn auch die Rieckher'sche Analyse zeigt dasselbe Verhältniß.

Chlormagnium	67,89 × 6 = **407**,34	
„ calcium	402,4	**402**,85
Schwefelf. Kalk	,45	

Auch das zerflossene Mutterlaugensalz, von Fehling analysirt, hat fast dieselbe Proportion von Magnesium : Calcium bewahrt.

Chlormagnium	79,24 × 6 = **475**,44
„ calcium	**466**,4.

Am allerdeutlichsten ist dies Verhältniß von Magnium zu Calcium in der neuesten Analyse, die Weber vom trockenen Mutterlaugensalze jüngst gemacht hat:

In 10000:	Aequ.-Quot.
Bromnatrium	6,69
Chlornatrium	5,765
„ kalium	31,96
„ magnium	77,38 × 6 = **464**,28
„ calcium	**463**,5

Eine Kleinigkeit Chloreisen kann noch zum Kalk gezogen werden.

Ob Kalium auch nicht in einer bestimmten Proportion zu Calcium steht? 31,96 × 14,5 = **462**,65. In der Mohr'schen Analyse ist diese Proportion aber eine ganz andere.

LX. Aus der Analyse, welche Dumas und Favre von der Mutterlauge von **Salins** angestellt haben, ergaben sich

	Aequ.-Quot.					
Brommagnium	2,25	oder Brom	2,25	381,1	516,3
Chlornatrium	**360**,6	Chlor	378,9		
„ kalium	**18**,3	Schwefelf.	135,2		
Schwefelf. Kali	**37**,4	Kali	55,		416,3
„ Magn.	97,8	Natron	360,6		
		Magnesia	100		100

LXI. In der **Staßfurther** Mutterlauge waren

Chlornatrium	**233** Aequ.-Quot.	
Chlor	61 × 4 = **244**	
Schwefels.	84,8	
Kalium	59,42 × 4 = **237**,7	
Magnesia	**286**	
Kali + Natron	**292**	

LXII. Die von Bunsen 1859 gelieferte Analyse der Mutterlauge der Saline **Sooldorf-Rodenberg** bei Nenndorf gibt das Verhältniß des Natrons zu Magnesia + Kalk 214 : 302. Die Zuziehung der übrigen nicht ins Gewicht fallenden Stoffe würde diese Proportion von 2 : 3 nicht wesentlich ändern.

LXIII. Die Mutterlauge von **Bex**, welche Morin 1840 untersuchte, bietet auch sehr merkwürdige Verhältnisse dar.

	In 10000	Aequ.-Quot.		Verhältnisse	
Chlor	1696,1	477,7	} **478,5** (knapp 37½ +)	10	} 15
Brom	5,6	,7			
Jod	,7	,07			
Schwefelsäure	199,4	49,85		5	
Kali	244,4	**52**		5	} 15
Natron	336,3	108,5		10	
Magnesia	594,9	**297**,4		knapp 30	} knapp 37½
Kalk	205,8	73,5	} 74,3 × 4 = **297**,2	knapp 7½	
Thonerde	3,9	,8			
Kieselsäure	1,5	,3			

Verbindet man mit Magnesia, Kalk und Thonerde 371,7 Aequ.-Quotiente des Chlors, so bleiben 107,2, dem Natron entsprechend.

Auch Bischoff analysirte 1847 diese Mutterlauge und fand

		Aequ.-Quot.	
Chlorkalium	588,84	78,96	} **181**,6
„ natrium	599,89	102,6	
„ magnium	1389,23	186,3	} **186**,7
Brommagnium	3,44	,37	
Jodmagnium	,57	,05	
Schwefels. Natron	321,71	45,33 × 4 = **181**,3	

Kalium	79	} 227
Natrium	148	
Magnium	187	
Kalk nur Spuren !?		

Schwefelsäure hier nur $1/8$ des Chlors (oben $1/9$), Kali schon $3/4$ des Natrons (oben $1/2$). Jedenfalls hat die von Bischoff analysirte Mutterlauge einen andern Ursprung als die von Morin untersuchte.

LXIV. Wie sonderbar ist es, daß in der von Fehling 1847 gegebenen Analyse der Mutterlauge der Soole von **Wimpfen** Natrium zu Magnesium sich fast wie 3 : 2 verhält!

		Aequ.-Quot.	
Bromnatrium	23,18	2,25	**278**,4 × $2/3$ = 165,8
Chlornatrium	1614,	276,2	
„ magnium	708,4	149,3	177,2 × 1,5 = **266**,8
Schwefels. Magnes.	167,7	27,95	
Kalk	0		

LXV. Und ist es reiner Zufall, daß in der 1859 gefertigten Analyse der **Rappenauer** trockenen Mutterlauge das Verhältniß von Natrium + Kalium (880,3 + 20,6 = 900,9) zu Magnesium (463, wenn das Aequivalent zu 12 angenommen wird, sonst etwas weniger) wie **2 : 1** u. zum Kalk (Chlorcalcium 295 u. Gyps 14 = 309) wie **3 : 1** ist? Das angegebene Verhältniß von Magnesium : Calcium (3 : 2) ist um so auffallender, da die Bohrlochsoole, abgesehen vom schwefelsauren und vom kohlensauren Kalk, fast gleiche Aequivalentquotiente (0,8214 Magnesium, 0,8446 Calcium) aufweist.

LXVI. Die **Elmer** Mutterlaugen, wovon Heine schon vor längerer Zeit 2 Arten untersucht hat, haben auch den Anschein proportionaler Verhältnisse.

	Aequ.-Quot. I	II	Proportionen
Chlornatrium	318,2	557,7	
„ magnium	10,32	15,17	1
Schwefels. Magn.	40,	58,67	4
„ Kali	42,25	61,53	4

LXVII. Wöhler untersuchte vor nicht langer Zeit die Mutterlauge von **Salzungen.** Er fand in 10000:

		Aequ.-Quot.	
Schwefels. Kali	118,9	13,65	Kali 52,64 × 4 = **210**,56
Chlorkalium	289,78	38,99	
„ natrium	976,17	167	167
			219,64 Kali + Natron
„ magnium	1720,26	362,5	365,53 × 0,6 = **219**,32 Magn.
Brommagnium	27,926	3,035	
Kalk	0		

Kali ist fast $^1/_4$ der Summe von Kali + Natron.

Kali + Natron verhält sich zu Magnium genau wie 3 : 5, oder wie 6 : 10, denn die Zahl des Magniums $\times\ ^6/_{10}$ ist ganz gleich der Summe von Kali + Natron. Dann ist noch sonderbar, daß Chlornatrium + schwefels. Kali (180,65 $\times$ 2 = 361,3) grade die Hälfte von Chlormagnium ist.

Sind nicht manche Mineralwässer durch Meteorwasser verdünnte vorweltliche Mutterlaugen, die sich zu derselben Zeit gebildet haben mögen, als das Steinsalz sich in großen Lagern absetzte? Soll das Festland, gleichwie es oben noch Mutterlaugen in den Salzseen zeigt, nicht auch in seinem Innern solche concentrirte Mineralwässer bergen?

LXVIII. Was sind Sinksoolen anders als Mutterlaugen? Sollen darum auch nicht in solchen Soolen einfache proportionale Verhältnisse vorkommen? Versuchen wir es mit der Soole von **Aussee,** die Ritter analysirt hat! Diese Analyse läßt sich so aufstellen:

		Aequ.-Quot.				
Chlornatrium	2558,66	437,8	Chlor	445	Natrium + Kali	442
„ magnium	39,906	7,145	Schwefels.	11,64	Magnesia	11,414
Schwefels. Kali	36,98	4,245			Kalk	3,29
„ Magn.	25,613	4,269			Eisen	,05
„ Kalk	21,24	3,127				14,754
Kohlens. „	,66	,17				$\times$ 30
„ Eisen	,3	,05				442,6

Die erdigen Theile sind also $^1/_{30}$ der alkalischen.

Schwefels. mit Magnesia gleichwerthig, die übrigen Bestandtheile mit Chlor.

Ueberblicke ich nun diese lange Reihe von Analysen, so komme ich zu dem Resultate, daß in der Mischung der Mineralwässer sehr oft einfache proportionale Verhältnisse zwischen einigen Bestandtheilen derselben oder zwischen den Gruppen der chemisch verwandten Stoffe, welche darin sind, herrschen.*)

---

*) Dies aus den neuesten Analysen gewonnene Ergebniß ist also ein ganz anderes, als das, was (wie ich eben sehe) Kölreuter im Jahre 1822 als seine Meinung über den hier besprochenen Gegenstand ausgesprochen hat. Er sagte nämlich: „Ich bin der Ansicht, wie auch die meisten Resultate meiner analysirten Arbeiten mir bestätigt haben, daß in den Mineralwässern weniger bestimmte stöchiometrische Verhältnisse herrschen, als in ihrer Mischung vielleicht mehr das Streben liegt, gegen solche anzukämpfen und sie aufzuheben."

Zuweilen, z. B. bei den künstlichen Mineralwässern (S. 6), beim todten Meere (11), bei Kissingen (15), Ronneby (16), Weilbach (19), Marienbad (38), Franzensbad (39), Karlsbad (40) u. a., selbst noch bei einzelnen aus Mineralwässern erzeugten Produkten, z. B. bei der Mutterlauge von Kreuznach (42) sind diese Verhältnisse so einfacher Art und doch zugleich so bestimmt und genau ausgesprochen, daß man nicht umhin kann, dem Zufalle das Recht abzusprechen, derartige Proportionen veranlaßt haben zu können.

Aber ist, wird man einwerfen, die Aufspürung proportionaler Verhältnisse in den Wässern nicht eine unnütze Spielerei?

Keine Erkenntniß der Natur ist unnütz, denn sie führt uns zu weiterer Kenntniß des Geschehenen und des zu Geschehenden. So wird uns auch wohl die Einsicht in die innere Organisation einiger Mineralwässer der Erklärung ihrer Entstehungsweise näher führen und eine sicherere Anleitung zur praktischen Eintheilung derselben geben, als die bisher nicht vom Standpunkte des Chemikers angesehenen Zahlen der Salze dies gethan haben.

Schließlich möchte ich mir erlauben, die Chemiker zu bitten, die Analysen der Mineralwässer auch auf Aequivalentquotiente zu berechnen und, was die Anschauung nach Aequivalenten sehr vereinfacht, die Zahlen der uncombinirten Analyse neben der gewöhnlichen Combination zu Salzen aufzustellen. Auch wird es aus dem oben angedeuteten Grunde erwünscht sein, zu erfahren, ob alle Stoffe in demselben Wasserquantum eines kurzen Zeitraumes (z. B. eines Tages, einer Woche) bestimmt wurden, oder ob während einer längeren Zeit Wasser zu quantitativen Bestimmungen der Quelle entnommen wurde.

Druck der Dr. Wild'schen Buchdruckerei (Parcus) in München.

Druck der Dr. Wild'schen Buchdruckerei (Parcus).